

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Extração térmica assistida por plasma de ligantes  
orgânicos de componentes injetados.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**MARCO AURÉLIO REMOR**

**FLORIANÓPOLIS, 20 DE AGOSTO DE 2010**

Extração térmica assistida por plasma de ligantes  
orgânicos de componentes injetados.

MARCO AURÉLIO REMOR

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM  
SUA  
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing. – ORIENTADOR

---

Carlos Augusto De Oliveira, Dr. Eng. - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA

---

Ana Maria Maliska – PRESIDENTE

---

Rodrigo Perito Cardoso, Dr. Eng.

---

Guilherme Barra, Dr. Eng.

## **AGRADECIMENTOS**

**A minha família, que muito me apoiou em todos os momentos, aos amigos que me ajudaram na conquista do objetivo, aos professores que orientaram, a Lupatech, que me auxiliou no trabalho de pesquisa, ao PGMAT e FINEP.**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIACÕES .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>x</b>
<b>1.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Fundamentos de Plasma .....	4
2.2. Moldagem de Pós por Injeção (MPI) .....	9
2.2.1. Preparação da Massa de injeção .....	12
2.2.2. Injeção da Massa .....	13
2.2.3. Sinterização .....	13
2.2.4. Extração de Ligantes .....	14
2.2.4.1 Fatores determinantes para o estudo da extração de Ligantes.....	15
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
3.1. Amostras utilizadas nos experimentos .....	23
3.2. Equipamento utilizado para os experimentos de extração do ligante de baixa massa molar.....	27
3.3. Método utilizado para a caracterização do experimento .....	33
3.3.1. Defeitos de remoção do ligante .....	33
3.3.2. Remoção percentual mássica de ligante de baixa massa molar nos ciclos de extração.....	33
3.4. Ensaio de extração dos ligantes de baixa massa molar.....	34
3.5. Características e parâmetros dos ensaios de extração do ligante de baixa massa molar .....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
4.1. Resultado dos ensaios de extração do ligante de baixa massa molar .....	40
4.2. Influência da área catódica na extração dos ligantes de baixa massa molar .....	44
4.2. Influência da temperatura na extração dos ligantes de baixa massa molar .....	47
4.3. Influência da espessura das amostras na extração dos ligantes de baixa massa molar ..	52
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....</b>	<b>59</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE ABREVIações

### Alfabeto Latino:

$A_{cat}$	Área Catódica	$[mm^2]$
$A_{sup}$	Área Superficial	$[mm^2]$
$I$	Corrente elétrica	$[A]$
$T$	Temperatura	$[^{\circ}C]$
Tax	Taxa de aquecimento	$[^{\circ}C/min]$
$t$	Tempo	$[h,s]$
$W$	Massa	$[g]$
$V_p$	Potencial do plasma	$[V]$
$V_{\acute{u}til}$	Volume útil	$[mm^3]$
ddp	Diferença de potencial elétrico	$[V]$
$t_{on}$	Tempo ligado	$[\mu s]$
C.G.	Centro Geométrico	$[mm];$
C.M.	Caminho médio	$[mm]$
$S$	Área de seção transversal	$[mm^2];$
Fluxo	Fluxo de Gás	$[cm^3/min]$
$e$	Espessura da amostra	$[mm]$
BMM	Ligante de baixa massa molar	
PP	Polipropileno	
PW	Parafina	
EVA	Polietileno Co-acetato de Vinila	

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1 – Definição dos ciclos de caracterização da extração dos ligantes de baixa massa molar.....</b>	<b>36</b>
<b>TABELA 2 – Quantidade mássica extraída no processamento das amostras em plasma e seus respectivos desvios padrões.....</b>	<b>41</b>
<b>TABELA 3 – Percentuais de ligantes de baixa massa molar extraída no processamento das amostras em plasma e seus respectivos desvios padrões.....</b>	<b>42</b>
<b>TABELA 4 – Resultados dos ciclos sem estratificação por espessura da amostra.....</b>	<b>43</b>
<b>TABELA 5 – Valores de Área Superficial (Sup), Massa e caminho médio para as espessuras de amostra de 6mm, 12mm e 18mm .....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1 - Relação corrente-voltagem para vários regimes de descarga entre dois eletrodos para um caso particular. [modificado de 11].....</b>	<b>5</b>
<b>FIGURA 2 - Potencial elétrico na descarga anormal (14) .....</b>	<b>6</b>
<b>FIGURA 3 - Iteração plasma-superfície (6) .....</b>	<b>8</b>
<b>FIGURA 4 – Esquema do processo de moldagem de pós por injeção [12] .....</b>	<b>12</b>
<b>FIGURA 5 – Ciclo de extração de ligantes e sinterização em plasma .....</b>	<b>17</b>
<b>FIGURA 6 – Curva de extração de polímeros com “x” átomos de carbono em função da pressão e temperatura [9] .....</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 7 - Análise termogravimétrica em nitrogênio TG para diferentes misturas de PP e PW (polipropileno e parafina) .....</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 8 – Análise DTG para diferentes misturas de PP e PW (polipropileno e parafina) .....</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA 9 – Peças utilizadas como amostra nos experimentos (medidas em mm) .....</b>	<b>24</b>
<b>FIGURA 10 – Configuração das peças processadas nos ensaios .....</b>	<b>25</b>
<b>FIGURA 11 – Ciclo de extração do polipropileno e sinterização em plasma para a liga 316L .....</b>	<b>26</b>
<b>FIGURA 12 – Cátodo com área catódica por volume útil de <math>25.10^{-3} \text{mm}^{-1}</math> (68 furos de 8mm de diâmetro) .....</b>	<b>30</b>
<b>FIGURA 13 – Cátodo com área catódica por volume útil de <math>50.10^{-3} \text{mm}^{-1}</math> (45 furos de 8mm de diâmetro) .....</b>	<b>31</b>
<b>FIGURA 14 – Cátodo com área catódica por volume útil de <math>75.10^{-3} \text{mm}^{-1}</math> (24 furos de 8mm de diâmetro) .....</b>	<b>31</b>
<b>FIGURA 15 – Critério de cálculo da área catódica e volume útil .....</b>	<b>32</b>
<b>FIGURA 16 – Ciclos de extração de ligante de baixa massa molar .....</b>	<b>36</b>
<b>FIGURA 17 – Curvas para avaliar a influência da Acat/Vútil na extração dos ligantes de baixa massa molar .....</b>	<b>37</b>
<b>FIGURA 18 – Curvas para avaliar a influência da Temperatura na extração dos ligantes de baixa massa molar .....</b>	<b>38</b>

FIGURA 19 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) .....	45
FIGURA 20 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de 90 °C .....	46
FIGURA 21 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de 120 °C .....	46
FIGURA 22 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de 150 °C .....	47
FIGURA 23 – Extração dos ligantes de baixa massa molar em função da temperatura .....	49
FIGURA 24 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para $25.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$ .....	50
FIGURA 25 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para $50.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}$ .....	50
FIGURA 26 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para $75.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}$ .....	51
FIGURA 27 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de 150°C .....	52
FIGURA 28 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de 120°C .....	53
FIGURA 29 – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de 90°C .....	53
FIGURA 30 – Quantidade de ligante e caminho médio .....	54
FIGURA 31 – Área Superficial (Sup), Massa e caminho médio (C.M.) para as espessuras de amostra de 6mm, 12mm e 18mm .....	55



## RESUMO

O presente estudo visa contribuir para o aperfeiçoamento do processo de extração de ligantes orgânicos assistida por plasma de componentes produzidos via moldagem de pós metálicos por injeção. Trata especificamente da etapa de extração dos ligantes orgânicos assistida por plasma de sistema de ligante multicomponente do tipo polímero-parafina, dando atenção especial a extração dos componentes de baixa massa molar do sistema ligante.

Os experimentos foram conduzidos para estudar a influência individual de cada um dos principais parâmetros do processo de extração assistida por plasma na cinética da extração. Os parâmetros variados sistematicamente nos experimentos foram: a área catódica ( $A_{cat}$ ) de forma a variar a relação área catódica sobre volume útil do equipamento, temperatura de processamento ( $T$ ) e a espessura da amostra processada ( $e$ ). As razões entre área catódica e volume útil do reator utilizados nos experimentos foram: 25, 50 e  $75.10^{-3} \text{mm}^2/\text{mm}^3$ . As temperaturas de processamento utilizadas foram: 90, 120 e  $150^\circ\text{C}$  e as espessuras de amostra utilizadas foram de 6, 12 e 18mm. Quando a câmara do reator atingiu a temperatura programada, foi mantida nesta temperatura durante uma hora para todos os experimentos do presente estudo. Foram processadas amostras com ligante multicomponente em temperaturas distintas, porém todas baixas, em patamares onde não ocorre a fusão e extração térmica do polipropileno. Após o processamento, as amostras foram caracterizadas quanto à integridade física (visualmente) e, quanto ao percentual perda de massa dos ligantes. Os resultados mostram que a taxa de extração do ligante de baixa massa molar é muito baixa na faixa de temperatura estudada. No entanto, temperaturas mais elevadas que poderiam aumentar a taxa de extração não podem ser utilizadas porque é necessário manter o polipropileno (componente “backbone” do sistema ligante) rígido de forma a manter a estabilidade dimensional dos componentes injetados. Assim, melhorias adicionais nas características do equipamento e nos parâmetros do processo fazem-se necessárias.

## ABSTRACT

This study aims to improve the thermal plasma assisted debinding process developed for debinding of parts produced via powder injection molding of metallic powders. Specifically, the study addresses the plasma assisted thermal debinding of a polymer-paraffin multicomponent system and gives special attention to the extraction of low molar weight components of the binder system. The experiments were conducted in a way to allow study the individual influence of each of the main parameters of the plasma assisted debinding process over the kinetic of binder mass loss. The parameters which were systematically varied in the experiments were: the ratio of cathode area/processing volume of the equipment ( $A_{cat}$ ), processing temperature ( $T$ ) and the thickness of the samples used ( $e$ ). The ratios of cathode area/equipment volume utilized in the experiments were 25, 50 and  $75 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ . The processing temperatures used were 90, 120 and  $150^\circ\text{C}$  and the thickness of used the samples were 6, 12 and 18mm.

For all experiments carried out in this study, temperature was maintained constant for one hour after reaching the programmed value of temperature. Samples containing a multicomponent binder system were processed at distinct temperatures, these being low enough in order to avoid fusion and thermal degradation of the polypropylene, i.e., the backbone component of the used binder system.

After processing, the physical integrity of the samples was visually analyzed and the percentage mass loss of binder was measured.

The results show that the mass loss rate of the low molar weight organic components of the binder system is too slow in this temperature range. However, higher temperatures that could improve the rate cannot be used because the backbone components (polypropylene) must be keeping rigid in order to maintain shape stability of the injected component. Thus, further improvements on equipment characteristics and plasma set up are necessary.

---

## Capítulo 1 – Introdução

---

### 1.1. INTRODUÇÃO

A moldagem de pós por injeção (MPI) é um processo de fabricação de componentes com significativa redução de custo quando comparado a outros processos em se tratando de peças pequenas e de geometria complexa. Com sua crescente participação no mercado, o processo vem acirrando a competitividade entre empresas do segmento e despertando investimento do setor no desenvolvimento de novas tecnologias de menor custo de processamento e menos agressivas ao meio ambiente e aos recursos humanos envolvidos no controle do processo.

O processo de moldagem de pós por injeção é composto pelas seguintes etapas: obtenção dos pós, preparação da massa de injeção, moldagem da peça, extração dos ligantes orgânicos e sinterização. A etapa de extração dos ligantes multicomponentes com as tecnologias hoje disponíveis agrega significativo custo de fabricação dos componentes, justificando a pesquisas e o desenvolvimento de novas tecnologias para redução dos custos de produção. Neste contexto, uma série de estudos desenvolvidos no LabMat/UFSC culminaram no desenvolvimento de um processo de extração térmica assistida por plasma, que hoje é utilizado em escala industrial e nomeado por PADS (Plasma Assisted Debinding and Sintering), o que significa extração assistida por plasma e sinterização).

Este processo permite a extração do componente que oferece resistência mecânica aos injetados, que no caso é o polipropileno. O sistema ligante é constituído também de ceras e mais polímeros, extraídos anterior ao processo de extração a plasma por solventes. O processo mostrou-se extremamente vantajoso para extração do polipropileno em comparação à extração térmica praticada no mercado, em fornos chamados HTB (High Temperature Debinding, o que significa fornos de extração em alta temperatura)

onde se conseguiu uma redução do tempo de extração, passando de aproximadamente 80 horas para 12 horas, redução no consumo de hidrogênio de  $102\text{m}^3$  para  $12\text{m}^3$  e 10% de redução no consumo de energia elétrica, para uma mesma massa, volume e área superficial.

A extração a vácuo do ligante de baixa massa molar pode ser realizada anteriormente à extração do polímero polipropileno em baixas pressões (tipicamente  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  Torr) e baixas temperaturas, para permitir a evaporação do ligante de baixa massa molar do volume da peça sem que ocorram deformações e formações de vazios, ou seja, evitando o amolecimento e a evaporação do polipropileno concomitantemente.

Com base nos estudos de extração em vácuo da parafina e extração por plasma do polipropileno, viu-se a oportunidade de desenvolver a etapa da extração dos componentes de baixa massa molar também em plasma proporcionando vantagens econômicas e ambientais. A vantagem ambiental da extração via plasma é conferida pela degradação das moléculas orgânicas em gases de fácil dispersão e combustão como metano e butano, semelhante ao que ocorre na extração a vácuo, porém com ganhos em velocidade de processamento, enquanto que no processo químico via solvente utilizado em escala industrial, os componentes são imersos em hexano, o que oferece riscos a saúde humana, pois o hexano é maléfico a saúde.

Além disso, a extração em plasma trás vantagens econômicas, pois permitiria a utilização de somente um equipamento para realização da extração de todos os componentes dos ligantes, seguido da sinterização e eventuais tratamento térmico, com vantagens no consumo de energia elétrica, gás e tempo de ciclo na realização de todos os processamentos continuamente, no mesmo equipamento e mesmo ciclo térmico, para obtenção do componente final.

## 1.2. OBJETIVOS

Sendo o enfoque do presente estudo a extração dos ligantes utilizados em moldagem de pós metálicos por injeção (MPI), e tendo como fator motivante o bom desempenho do reator na extração a plasma do polipropileno em comparação a extração térmica, o objetivo principal da pesquisa é analisar a viabilidade de extrair os ligantes orgânicos de baixa massa molar também em plasma, para assim realizar a extração de todos os ligantes (baixa massa molar e polipropileno) em plasma.

Para o ligante em estudo, é necessário satisfazer os requisitos que viabilizam o processo, pois ele deve ser vantajoso em relação ao processo convencional praticado no mercado de extração deste ligante, onde o mais utilizado é a extração por solvente químico (hexano). A extração a plasma atenderá aos requisitos quando apresentar vantagens de custo e tempo de processamento, e vantagens ambientais e a saúde dos operadores. Para isto, estudaram-se os parâmetros de processamento sistematicamente, com base no conhecimento já existente. Com o resultado, espera-se conseguir realizar a extração de todos os ligantes em plasma, reduzindo assim a necessidade de espaço físico para realizar este processo, pois se faz assim necessário somente um equipamento para a extração de todos os ligantes.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- a) Estudar a influência da temperatura e tempo na taxa de extração dos ligantes de baixa massa molar;
- b) Estudar a influência da área catódica, utilizando como parâmetro a razão entre área catódica e volume útil do equipamento;
- c) Estudar a influência da espessura das amostras na taxa de extração e manutenção da forma das peças durante a extração;
- d) Estudar a influência dos parâmetros utilizados para gerar o plasma, como voltagem de cátodo e tempo ligado ( $t_{on}$ ), que na fonte de plasma utilizada representa o tempo em que o cátodo se encontra energizado com a tensão programada dentro de um intervalo de 200 $\mu$ s.

---

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

---

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

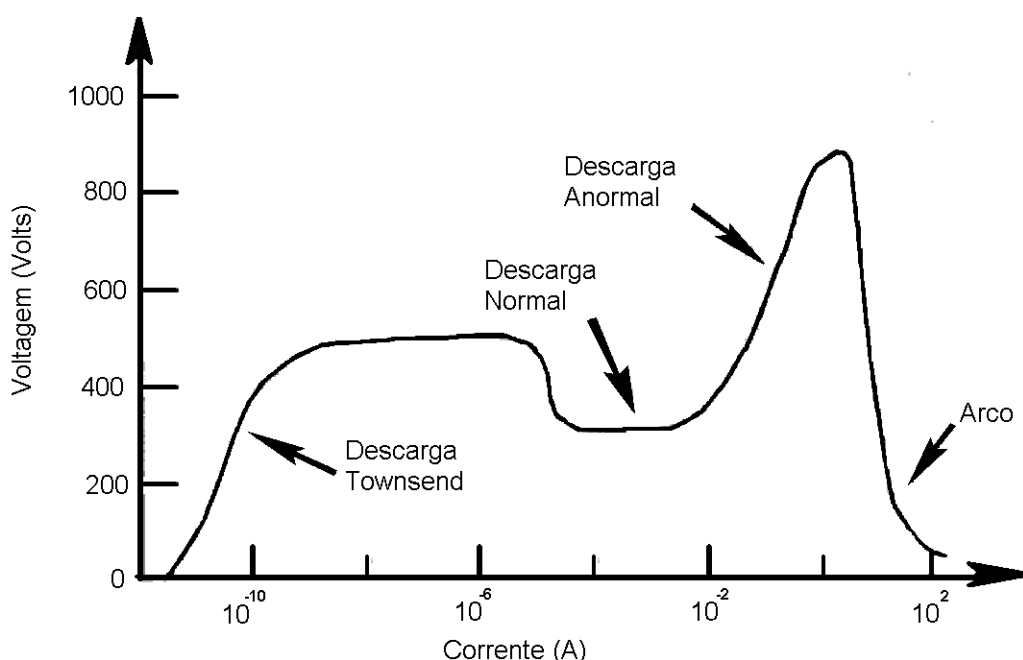
#### 2.1. *Fundamentos de Plasma*

Plasmas de temperaturas mais elevadas são empregados para corte em arco, solda e deposição de metais. Plasmas de temperaturas mais baixas são empregados em aplicações de filmes finos, limpeza e preparação de superfícies [3]. Uma das aplicações mais tradicionais está na fabricação dos vários tipos fluorescentes e luminosos de néon. O emprego de LASER obtido a partir de plasma também já é bastante conhecido no meio industrial e de pesquisa. [8]

Segundo a definição de BOGAERTS [3], plasmas são gases ionizados constituídos de íons (positivos e negativos), elétrons e espécies neutras. Um parâmetro importante para a classificação dos plasmas é o grau de ionização. O grau de ionização é definido como sendo o número de espécies ionizadas dividido pelo número total de espécies do meio gasoso, podendo variar de 1 para gás completamente ionizado até valores baixos como  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  (gases parcialmente ionizados).

Elétrons conduzidos e acelerados pelo campo elétrico dão início a processos de colisões com partículas neutras do gás (átomos e moléculas), promovendo a ionização destes. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. No caso do plasma de hidrogênio, têm-se prótons do Hidrogênio ( $H^+$ ), elétrons ( $e^-$ ),  $H_2$  e  $H$  atômico basicamente. Neste meio, pares íons-elétron são criados pelo processo de ionização e destruídos por recombinação. Como o número de íons e elétrons deve ser o mesmo, devido à natureza dos processos de ionização e recombinação, o plasma permanece macroscopicamente neutro.

A Figura 1 representa um gráfico de tensão por corrente de um plasma, onde é possível observar os diferentes estados de uma descarga de plasma. A descarga de plasma se inicia na descarga Townsend, onde ocorre a chamada “abertura” da descarga (Breakdown), e a produção de elétrons secundários no cátodo é suficiente para que a descarga se torne auto-sustentada. A emissão de elétrons secundários por bombardeamento iônico é de extrema importância, segundo CHAPMAN (1980) este é o fenômeno responsável pela manutenção da descarga.



**FIGURA 1** - Relação corrente-voltagem para vários regimes de descarga entre dois eletrodos para um caso particular. [modificado de 11]

No momento onde ocorre uma queda da tensão com aumento da corrente, entramos na chamada descarga normal, onde a descarga se torna luminescente, sendo possível conferir visualmente a descarga de plasma no reator. Este regime de descarga caracteriza-se por não apresentar o plasma recobrindo totalmente o cátodo, podendo causar não uniformidade na extração dos ligantes nos ensaio experimentais de extração.

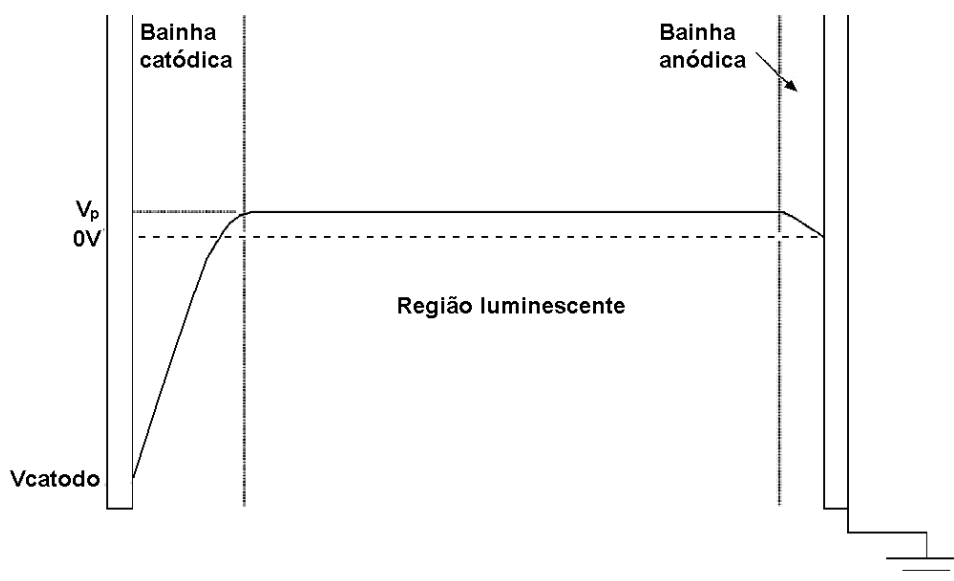
Com o aumento da potência da fonte, quando o plasma já cobre todo o cátodo, chamamos este ponto de descarga anormal. Este regime caracteriza-se por apresentar caráter resistivo, com variação da tensão proporcional a variação da corrente. Neste regime o plasma cobre todo o cátodo, o que o torna

interessante para a realização dos ciclos de extração, possibilitando maior homogeneidade da extração.

No regime anormal, quando ocorre um aquecimento que gera a emissão de elétrons por efeito termiônico, o plasma entra em regime de arco, caracterizado por queda da tensão e aumento da corrente. Descargas do regime de arco também são aplicadas em alguns tratamentos de materiais [13].

Trabalhando-se no regime anormal corre o risco de a descarga entrar no regime de arco por diversos motivos, como por exemplo, a presença de contaminantes orgânicos sobre o cátodo. Uma maneira de se evitar possíveis arcos é através da utilização de fontes de tensão pulsadas.

A aproximação de uma descarga de plasma luminescente apresenta a distribuição de potencial conforme Figura 2. A descarga de fonte pulsada apresenta características idênticas à distribuição de uma descarga de corrente contínua utilizando uma fonte convencional de corrente contínua constante.



**FIGURA 2** - Potencial elétrico na descarga anormal (14)

A estrutura de uma descarga DC (corrente contínua) apresenta uma região central luminescente, e as bainhas catódicas e anódicas. Na bainha catódica os íons positivos são acelerados na direção do cátodo até que colidem com o mesmo. Neste percurso os íons podem sofrer colisões com as espécies do meio gasoso perdendo energia.



A região luminescente apresenta um potencial ligeiramente positivo ( $V_p$ ) de maneira a “aprisionar” parte dos elétrons e garantir a existência do plasma. É nesta região onde ocorre a maior parte das “reações” do plasma, tais como ionização, relaxação e excitação. Neste é onde se encontra as amostras em potencial flutuante, dispostas em placas cerâmicas colocadas no anodo. Por fim, tem-se a bainha anódica, que não apresenta grande importância na aceleração de íons devido a seu fraco campo elétrico, quando comparado com a bainha catódica, mas que se apresenta como uma barreira para os elétrons, possibilitando que somente elétrons com energia cinética superior a  $V_p$  possam escoar pelo ânodo.

São os processos colisionais os responsáveis pela criação e destruição de espécies ativas no plasma. Os processos colisionais mais importantes são: ionização, excitação, dissociação, relaxação, troca de carga e recombinação.

A ionização é o processo de maior importância, pois sem ela a existência do plasma não seria possível. A ionização ocorre por colisões de metaestável-neutro, elétron-neutro e em menor probabilidade de ocorrência íon-neutro. Entenda-se como “neutro” as espécies do plasma que não apresentam carga elétrica. O processo colisional de maior probabilidade em um plasma fracamente ionizado é a ionização por colisão elétron-neutro. Neste tipo de interação um elétron colide com um átomo (ou molécula) neutro e desde que tenha energia superior à energia de ionização deste, produz um íon e dois elétrons.

A excitação também é um processo causado principalmente por colisões elétron-neutro, mas neste caso a energia que o elétron transfere para o neutro é menor que a energia para a ionização do mesmo. Entretanto, esta energia é suficiente para fazer com que um elétron do neutro seja transferido para um nível mais alto de energia. Este processo é seguido da relaxação, onde o elétron retorna para o estado eletrônico de equilíbrio, emitindo um fóton com energia equivalente à variação de energia entre os dois níveis eletrônicos, sendo este o processo responsável pela luminescência do plasma.

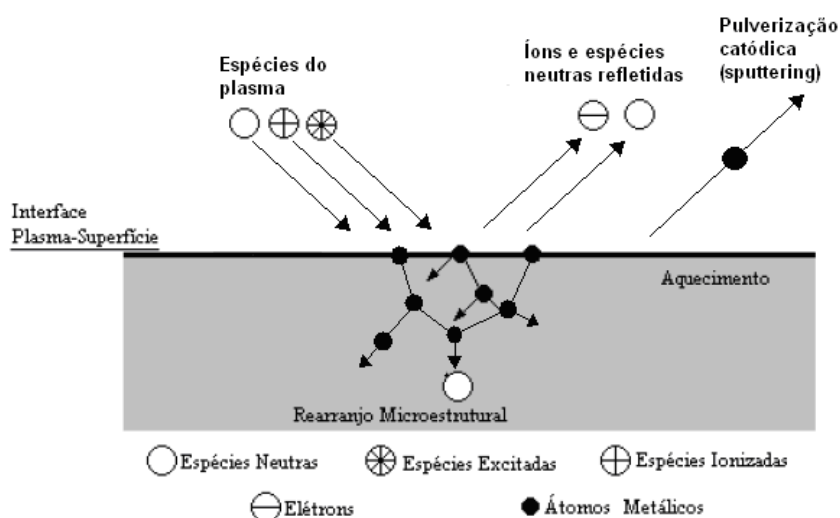
A dissociação é a quebra de ligações químicas, portanto só ocorre em gases moleculares. O limiar de energia para que a dissociação ocorra está diretamente relacionado à energia de ligação entre os átomos. O processo de

dissociação tem grande importância nos tratamentos de materiais, pois os átomos dissociados apresentam maior reatividade que as moléculas de que foram originados.

A troca de carga é uma reação importante que ocorre na região da bainha catódica, sendo responsável pela redução da energia dos íons enquanto estão sendo acelerados pelo campo elétrico e pela produção de neutros rápidos. Neste processo, um íon com uma determinada energia cinética recebe um elétron de uma espécie neutra e é neutralizado, e a espécie neutra formada continua com uma alta energia cinética, proveniente do íon de que foi originado. O neutro que cede o elétron torna-se um íon, entretanto com energia cinética baixa. Este processo não apresenta importância na região luminescente.

Na recombinação, um íon retorna ao estado fundamental ao receber um elétron, o que o neutraliza. Este processo tem maior probabilidade de ocorrer quando há presença de um terceiro corpo, que absorve o excedente de energia. O terceiro corpo mais provável de ocorrer é a parede do reator, por isto este processo ocorre com maior probabilidade neste local.

As principais interações plasma superfície, partindo-se do princípio que a superfície é bombardeada por íons e espécies neutras rápidas, como é realmente o caso de uma descarga de corrente contínua, estão representadas na Figura 3.



**FIGURA 3 - Interação plasma-superfície (6)**

A maioria dos íons são neutralizados antes de atingir uma superfície, devido à emissão de elétrons Auger ou troca de carga ressonante. Desta forma, a interação íon-superfície se dá da mesma forma que a interação de espécies neutras rápidas com a superfície. Vários fenômenos estão ligados a esta interação e são estes os responsáveis pela transferência de energia do íon ou neutro rápido para a superfície. Pode-se citar como sendo os principais fenômenos que ocorrem nesta interação: emissão de elétrons secundários, aquecimento do cátodo, implantação, pulverização catódica, rearranjo microestrutural entre outras [11].

## **2.2. *Moldagem de Pós por Injeção (MPI)***

A moldagem de pós por injeção é uma técnica alternativa da metalurgia do pó. A metalurgia do pó é um processo de fabricação de componentes acabados na qual parte-se da matéria prima na forma de pós. Segundo Whittaker [1], a consolidação da metalurgia do pó como processo de fabricação ocorreu por uma necessidade tecnológica, pois muitos componentes e materiais somente podiam ser manufaturados a partir da consolidação do pó, como por exemplo, o Metal Duro (WC + Co), estruturas porosas tais como filtros e buchas auto-lubrificantes. Este processo destaca-se pela versatilidade na obtenção da microestrutura desejada; maior homogeneidade química dos componentes; menor custo de fabricação se comparado a outros processos tradicionais quando se trata de produção em larga escala e obtenção de produtos com geometrias complexas.

Um dos seguimentos da metalúrgica do pó que tem apresentado destaque pelo baixo custo e precisão dimensional para itens com geometria pequena e complexa é a moldagem de pós por injeção.

O processo de moldagem por injeção é uma técnica de fabricação que permite a produção de componentes economicamente vantajosos para elementos pequenos e complexos (faixa de 2 a 20mm dimensão linear). Sendo esta uma área específica da metalurgia do pó, o princípio da produção de componentes é a

misturar do pó metálico a ligantes. Os ligantes têm como funções principais permitir o escoamento da massa de injeção nas máquinas injetoras, proporcionar resistência mecânica para a manipulação dos injetados e manter a forma enquanto não se tem a ligação entre as partículas de pós metálicos.

O processo de injeção tem como característica a possibilidade de implementar automatização para produção de grandes lotes de peças de pequenas dimensões e formas complexas. Após sinterização dos componentes injetados, a densidade das peças fica muito próxima da teórica, com pouca ou nenhuma operação secundária, e devido a estas características, este processo é economicamente vantajoso se comparado a outros processos de fabricação (usinagem, fundição, etc.) [2].

A tecnologia MPI utiliza as vantagens da moldagem por injeção na fabricação de componentes metálicos e cerâmicos. Este processo combina polímero com pós metálicos para formar a massa de injeção, este último apresenta características reológicas propícias para viabilizar sua moldagem.

As injetoras são alimentadas com a massa de injeção granulada, para que quando aquecida no canhão das injetoras a temperaturas que garantam boa fluidez da massa, esta seja injetada nas cavidades do molde onde resfria e adquire a forma do molde que a está limitando, enquanto a massa se encontra fluída. Durante o resfriamento da massa no molde, esta adquire a geometria final, porém as dimensões estão diferentes das dimensões finais, visto que há outros processos posteriores que alteram os dimensionais da peça, previstos na confecção das medidas do molde.

Na seqüência, o polímero é removido em etapas de extração de ligantes e sinterizado a temperaturas que permita atingir densidades próximas à teórica do material quando necessário. Existem casos onde a porosidade é necessária, como por exemplo, nas buchas auto lubrificantes, onde convém utilizar temperaturas mais baixas de sinterização e baixa compactação.

O processo MPI tem seis características chave:

- I. Baixo custo de produção;
- II. Complexidade geométrica;
- III. Tolerâncias estreitas;

IV. Aplicável a vários materiais;

V. Boas propriedades do material.

VI. Alta temperatura de sinterização

Os componentes produzidos por moldagem de pós por injeção possuem baixa porosidade, o que proporciona maior tensão admissível em comparação a compactação de pós, e os poros são arredondados, funcionando como suavizador da ponta das trincas de fadiga por reduz concentração de tensão [15];

A minimização de gradientes de densidade permite a utilização de maiores temperaturas de sinterização em comparação a compactação, sem que ocorram falhas na geometria dos componentes devido a ter uma retração isotrópica [12].

A principal vantagem da moldagem de pós por injeção é a possibilidade de produzir peças de geometria complexa e com alta produtividade. A outra grande vantagem é a precisão dimensional do produto final, que apresenta em boa parte da produção industrial uma tolerância dimensional dentro da faixa de 0,3%; podendo atingir até 0,05% em peças de geometria relativamente simples.

O processo de moldagem de pós por injeção consiste nas seguintes etapas:

I. Mistura do pó metálico com ligantes em misturadores, onde o ligante escolhido dependerá do método utilizado para remoção do ligante e da aplicação do produto final;

II. Granulação da massa, tornando fácil o escoamento desta no silo das injetoras;

II. Moldagem - consiste na injeção da mistura pó-ligante a temperaturas onde a mistura apresenta baixa viscosidade para escoar para dentro da cavidade do molde, onde adquire a forma desejada;

III. Remoção do ligante (debinding\*\*) - consiste em remover todo o ligante em etapa única ou separada, empregando-se diferentes técnicas de extração. Na Figura 4 está representado à extração química em hexano dos ligantes de baixa massa molar, e o processo seguinte, penúltimo processo, a extração térmica do polipropileno;

---

\*\*Debinding – Processo de extração de ligantes.

IV. Sinterização – etapa em que ocorre a consolidação das partículas para garantir a forma e a resistência mecânica desejada do produto final. Essas etapas estão esquematizadas na Figura 4.



**FIGURA 4** – Esquema do processo de moldagem de pós por injeção [12]

### 2.2.1. Preparação da Massa de injeção

A preparação da massa de injeção consiste em misturar os pós cerâmicos/metálicos com polímeros, lubrificantes e surfactantes para ajustar os parâmetros reológicos (curva de viscosidade, densidade, molhabilidade e miscibilidade) para permitir que a mistura seja injetável. Os polímeros utilizados

na preparação da massa de injeção apresentam características peculiares que definem o processo de extração dos ligantes.

### **2.2.2. Injeção da Massa**

A massa de injeção nos silos das injetoras está em forma de grão para escoar facilmente pelo silo até o canhão. No canhão de injeção a massa é aquecida até temperaturas onde sua viscosidade seja adequada para permitir a injeção no molde, de onde se obtém as peças injetadas quando a massa com baixa viscosidade preenche as cavidades e se solidifica por resfriamento natural ou forçado no molde.

### **2.2.3. Sinterização**

Sinterização é um tratamento térmico com temperatura e atmosfera controlada, e temperatura de processamento aproximada de 0,7 da temperatura de fusão. O tempo de permanência nesta temperatura também deve ser controlado, para que se atinja a densidade final desejada do material.

A sinterização é um processo cujo tempo de processamento pode ser encurtado com a utilização de fase líquida. A formação da fase ocorre pela mistura do material a outro material de ponto de fusão abaixo da temperatura de sinterização, onde a liga obtida após sinterização tenha as propriedades mecânicas requisitadas. Neste caso, o transporte de matéria ocorrerá por um mecanismo adicional que é o fluxo viscoso, que acelera o processo de densificação do material sinterizado. A fase líquida intensifica a cinética do processo de sinterização quando apresenta alta molhabilidade, pois facilita o rearranjo das partículas [1].

O processo de sinterização pode ser subdividido nas seguintes etapas:

- Formação de contatos: os contatos que ocorrem pela acomodação ou compactação mecânicos entre as partículas, tornando-as contínua, porém os poros são interconectados.

- Densificação: crescimento dos contatos e formação de poros, com aspecto de matéria contínuo quando visto em microscópio ótico. Esta fase caracteriza-se por ocorrer à maior parte da retração total do componente.

- Arredondamento dos poros e coalescimento: nesta etapa, a densidade está acima de 90% da densidade teórica, sendo a densidade final depende da temperatura de sinterização, da composição química e da atmosfera do forno.

#### **2.2.4. Extração de Ligantes**

Dentre os métodos de extração do ligante, têm-se os processos específico de extração do ligante utilizado nos ensaios experimentais:

- I. Extração Térmica;
- II. Extração Química;
- III. Extração por plasma.

A extração térmica caracteriza-se por produzir grande quantidade de gás devido à predominância da evaporação do polímero com relação a sua degradação, o que torna suscetível a formação de defeitos, como formação de vazios e rachaduras. Na extração térmica, a quantidade de elétrons livre é menor que no plasma, e sendo este o responsável pelo bombardeamento e quebra das cadeias poliméricas do ligante, para que com o hidrogênio forme gases de fácil expulsão, o processo é mais lento quando comparado com a extração em plasma. Além disto, um percentual maior de polímero em comparação ao plasma não é degradado, vindo a condensar nas partes frias. Como consequência, os ciclos de extração térmica são mais longos quando comparados com a extração em plasma e química, e ocorre a formação de resíduo nas partes frias do equipamento [12].



A extração química de ligantes é obtida por imersão dos componentes injetados em solventes. Em comparação a extração térmica, a extração química tem vantagem quanto ao tempo de processamento, que é inferior a extração térmica. O ligante pode ser removido com uma taxa de vários milímetros por hora, onde inicia na superfície quando o solvente dissolve os ingredientes do ligante e prossegue até o interior da peça injetada, o que proporciona a menor ocorrência de defeitos quando comparado à extração térmica, pois o ligante no interior da peça só é atacado pelo solvente quando exposto na superfície livre da porosidade. A desvantagem de utilizar solvente químico está no impacto do solvente ao meio ambiente e saúde do operador.

Na extração do ligante por plasma o ligante é bombardeado por elétrons, o que proporciona uma maior taxa da extração em comparação a extração térmica. Em comparação aos demais processos o plasma apresenta vantagens econômicas, como menor consumo de gás, menor consumo de energia elétrica e menor tempo e vantagens ambientais, pois não afeta a saúde do operador nem agride o ambiente com os produtos da extração.

#### **2.2.4.1 Fatores determinantes para o estudo da extração de Ligantes**

Dentre as dificuldades da moldagem de pós por injeção, tem-se a etapa de remoção do ligante, processo demorado que gera obstáculo para produção em massa de componentes. Em peças com espessura maior que 10 mm, são necessários vários dias para extração do ligante [18]. Equações para determinar o percentual de polímeros durante a extração e o tempo total de extração do ligante para diferentes geometrias e condições de processamento foram desenvolvidas para auxiliar a determinar o tempo de processamento para extração térmica dos polímeros [17].

A necessidade de desenvolver novos métodos de extração de ligante com menor tempo de processamento e menor diversidade de equipamentos tem gerado interesses no desenvolvimento de métodos de extração do ligante

alternativos e desenvolvimento de novos sistemas multicomponente de ligantes. O sistema multicomponente de ligante é composto por um ou mais polímeros de baixa massa molar, que confere fluidez a massa no processo de injeção, e um ou mais componentes com maior massa molar, conhecido por proporcionar resistência mecânica ao injetado, que tem como principal função manter a forma do componente injetado durante o manuseio e também durante a extração do componente de baixa massa molar.

Dentre os métodos de extração de ligante, tem-se a remoção catalítica e mais recentemente, a extração assistida por plasma [2], método utilizado pela empresa de componentes metálicos injetados “Steelinject” para a extração do polipropileno chamado de PADS\*\*. As características principais deste processo são a significativa redução do tempo de remoção do ligante e também possibilidade de realizar a extração do ligante mais a sinterização e tratamento térmico em um único equipamento.

O sistema ligante aplicado a extração em plasma consiste de parafina (PW) com EVA (polietileno co-acetato de vinila) em maioria como componentes de baixa massa molar e polipropileno (PP) de alta massa molar, onde os elementos de baixa massa molar são extraídos via extração química por solvente, e o polipropileno, polímero que oferece resistência mecânica, é extraído em processo térmico assistido por plasma.

Testes de extração do ligante de baixa massa molar no PADS tiveram como característica ser um processo lento, semelhante à extração térmica, sendo necessárias 10 horas de processamento, e com formação de uma casca fina de ligante na superfície devido à baixa taxa de degradação do polímero, consequência da pouca oferta de elétrons do plasma para extração dos ligantes de baixa massa molar.

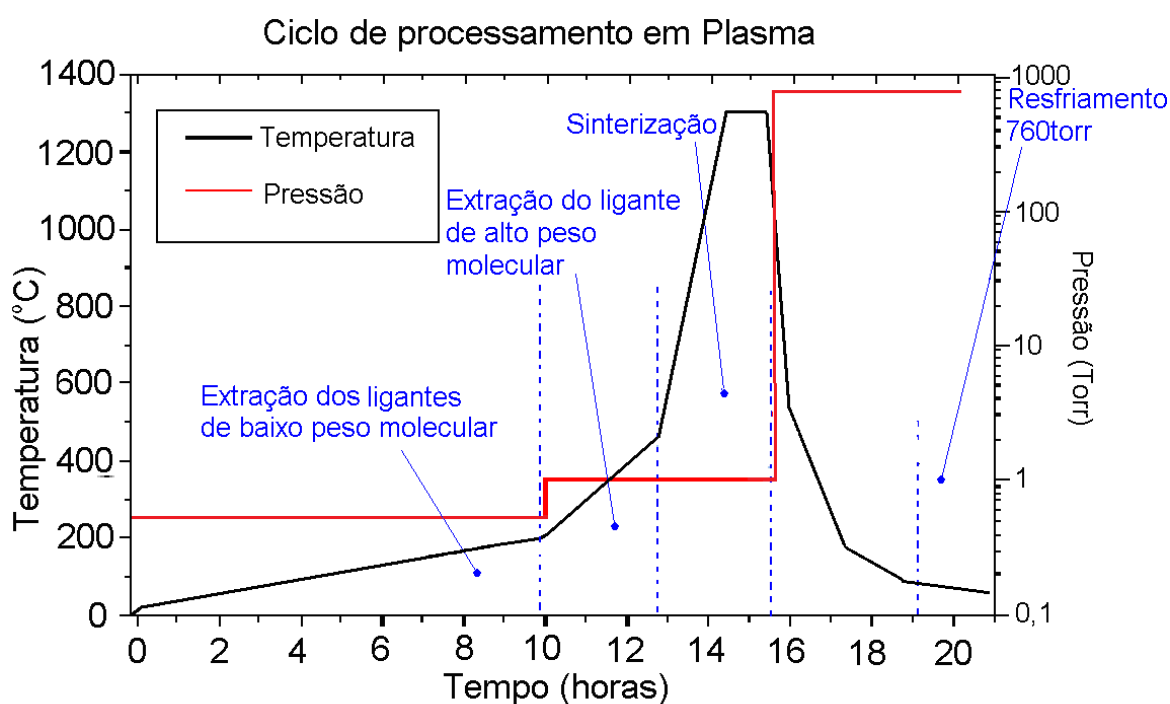
A baixa oferta de elétrons ocorre pela pouca  $A_{cat}/V_{util}$ , que se encontra próximo a  $15 \cdot 10^{-3} \text{mm}^2/\text{mm}^3$ , ideal para a extração do polipropileno, conforme estudos de extração em plasma realizados de homologação do PADS, mas não

---

\*\*PADS – Processo de extração dos ligante em Plasma, *Plasma Assisted Debind e Sintering*.

para a extração da parafina. A diferença ocorre pelas características dos polímeros o que resulta em diferentes parâmetros de processamento como pressão e temperatura de extração. Para extrair os ligantes de baixa massa molar é necessário usar menor pressão, 0,5Torr, para que não ocorra amolecimento do polipropileno, enquanto para o polipropileno a pressão de maior eficiência é de 1Torr. A temperatura de extração do polipropileno ocorre de 250 a 400°C, enquanto a extração do ligante de baixa massa molar ocorre de 90 a 150°C.

A Figura 5 demonstra em ciclo único o processo de extração dos ligantes e sinterização no PADS, com resfriamento a pressão atmosférica, extração praticamente térmica dos ligantes de baixa massa molar e em plasma do polipropileno, sendo realizada na seqüência da extração a sinterização dos componentes. Todos estes processos ocorrem em um único equipamento.

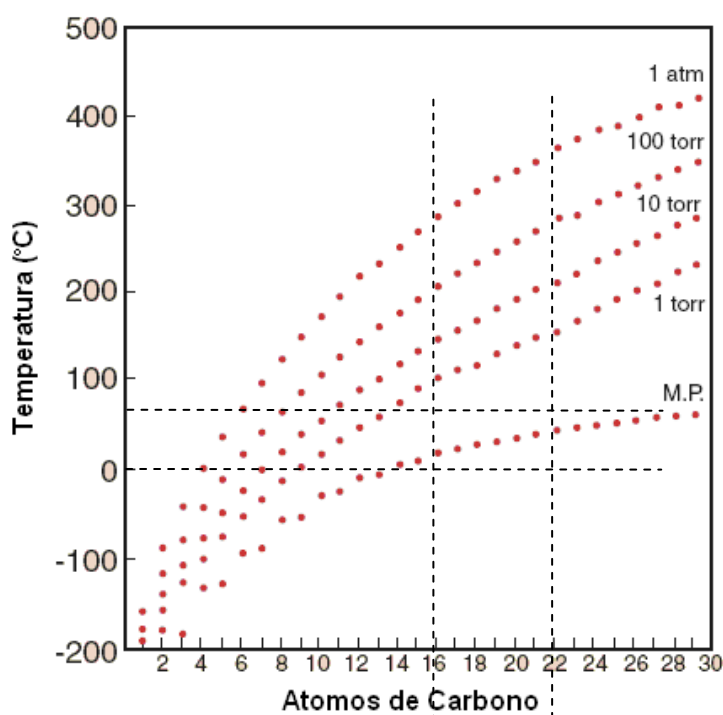


**FIGURA 5** – Ciclo de extração de ligantes e sinterização em plasma

A extração dos componentes de baixa massa molar deve ser realizada em baixas pressões (tipicamente  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$ Torr), e também em baixas temperaturas, para permitir a evaporação dos componentes de baixa massa

molar do volume da peça sem que ocorram deformações por amolecimento do polipropileno e formação de vazios pelo excesso de evaporação de ligante de baixa massa molar.

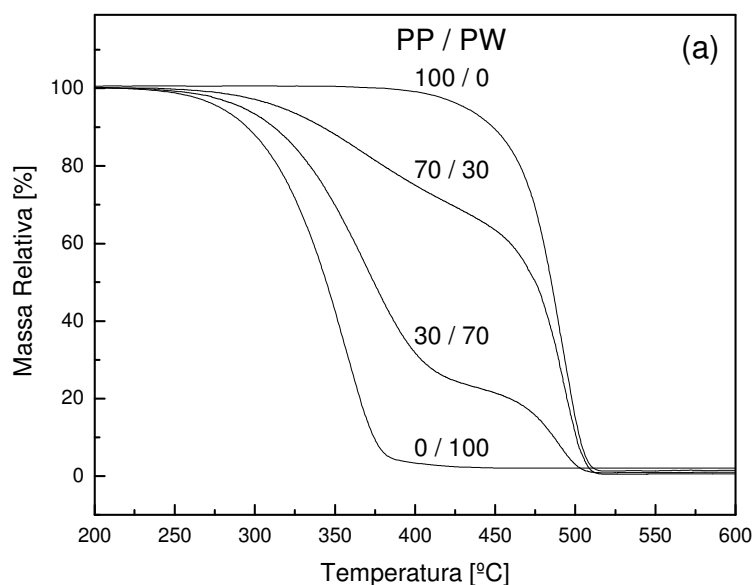
É possível obter a pressão e temperatura para extrair um polímero, conhecendo-se o tamanho da cadeia de carbono do polímero. O gráfico da Figura 6, oriundo do estudo realizado pela Centorr [16], quanto menor a pressão, menor a temperatura de extrair um determinado polímero, ou seja, a extração da parafina, com uma cadeia de carbono entre 16 a 22 cadeias de carbono, ocorre entre as temperaturas de extração de 90 a 150°C à pressão de 0,5Torr.



**FIGURA 6** – Curva de extração de polímeros com “x” átomos de carbono em função da pressão e temperatura [9]

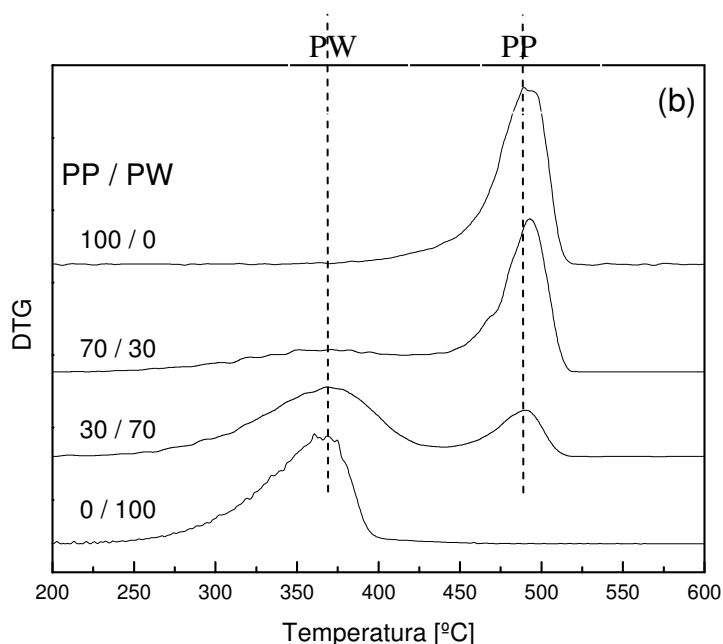
Para ligantes multicomponentes polipropileno (PP) e parafina (PW), o ligante de baixa massa molar é extraído primeiramente, abrindo porosidades que permitem a subsequente extração do PP sem que ocorram deformações, vazios e rachaduras nos componentes. Na extração do PP em plasma as peças são colocadas em placas cerâmicas que são posicionadas sobre o anodo. A pressão típica utilizada para extrair o PP é de 1Torr e a temperatura de extração fica entre 350°C e 450°C.

As curvas de análise termogravimétrica indicaram que as misturas PP/PW apresentam dois estágios de perda de massa, conforme Figura 7, correspondentes aos processos de degradação da PW (250 °C – 400 °C) e do PP (400 °C – 520 °C), respectivamente, ambos os ensaios realizados a pressão atmosférica e atmosfera em Nitrogênio.



**FIGURA 7** - Análise termogravimétrica em nitrogênio TG para diferentes misturas de PP e PW (polipropileno e parafina)

Este comportamento sugere que, na mistura, os dois componentes, estes se decompõem de forma separada, seguindo o mesmo mecanismo de quando se encontravam puros, conforme Figura 8. Os valores de perda de massa observados foram diretamente proporcionais às quantidades dos componentes adicionadas à mistura. Então, para extração de ligantes multicomponentes, o percentual de cada um dos ligantes não influi na temperatura da degradação, com isto concluímos que é possível extrair os ligantes multicomponentes separadamente do polipropileno.



**FIGURA 8** – Análise DTG para diferentes misturas de PP e PW (polipropileno e parafina)

Conforme pode ser observado na análise DTG apresentada na Figura 8, para a extração da parafina a pressão atmosférica, condições de ensaio desta análise termogravimétrica, a temperatura de extração ocorre entre 340 a 420°C, que condiz com o que é apresentado na Figura 6, onde para o tamanho de cadeia da parafina entre 16 a 22 e na curva de pressão atmosférica, a extração da parafina igualmente ocorre nas temperaturas de 340 a 420°C.

Analisando os ensaios de extração dos ligantes multicomponentes, é possível visualizar que a extração dos componentes de baixa massa molar pode ocorrer separadamente do polipropileno, ensaios estes apresentados na análise termogravimétrica das Figuras 7 e 8. Tendo conhecimento dos resultados dos ensaios de extração térmica da parafina realizados a baixas pressões (0,1Torr a 0,01Torr), bem como, do fato de que a temperatura de degradação dos ligantes de baixa massa molar e polipropileno não podem ficar próximas para evitar a formação de defeitos nas amostras por evaporação e degradação prematura do polipropileno, foi possível determinar a pressão de extração dos experimentos. A pressão foi fixada em 0,5Torr, um pouco maior que a pressão da extração a vácuo, pois é necessária uma elevada concentração de hidrogênio para que se tenha um potencial químico suficientemente elevado de hidrogênio atômico no ambiente de plasma para evitar a recombinação de radicais hidrocarbonetos

formados pela dissociação do ligante orgânico. Como pode ser visto na Figura 6, para esta pressão, a temperatura de extração deve ficar em torno de 90 a 150°C, onde foi, então, definida esta faixa de temperatura para os estudos de extração dos componentes de baixa massa molar do sistema ligante ligantes de baixa massa molar.

---

## Capítulo 3 – Procedimento Experimental

---

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo visa a descrição dos equipamentos utilizados, as características dos materiais utilizados e abordar o procedimento adotado para realizar os experimentos, bem como, a metodologia para análise dos ensaios experimentais. A metodologia experimental utilizada foi à variação sistemática dos parâmetros para determinar a relações entre quantidade de ligante de baixa massa molar extraído e os parâmetros de processamento assistido por plasma utilizados.

Os procedimentos experimentais estão focados em atender ao objetivo principal de extrair os ligantes de baixa massa molar que compõem o ligante multicomponente via plasma, substituindo, assim, a etapa de extração química com hexano do processo de extração de ligante atualmente utilizado na Steelinject. Para isto, eles foram conduzidos para permitir estudar a influência individual de cada um dos parâmetros na cinética da extração, onde as variáveis em estudo serão analisadas individualmente.

Os parâmetros variados sistematicamente nos experimentos foram: a área catódica por volume útil ( $A_{cat}/V_{util}$ ), obtido pela alteração do jogo de chapas que constituem o cátodo, e assim variando a área catódica, mantendo constante o volume útil (volume ocupado pela carga), a temperatura de processamento (T) e a espessura da peça processada. As razões entre área catódica e volume útil do reator utilizados nos experimentos foram: 0,0025, 0,0050 e 0,0075mm<sup>2</sup>/mm<sup>3</sup>. As temperaturas de processamento utilizadas serão: 90, 120 e 150°C.

Os resultados experimentais poderão determinar as curvas de quantidade de parafina extraída em função dos parâmetros de processamento, e assim possibilita obter pela análise das curvas experimental os parâmetros de



processamento para diferentes configurações catódicas por volume útil, o que permite aplicação para particularidade de cada reator de extração a plasma.

Os parâmetros selecionados para cada reator a plasma devem garantir a integridade dos componentes e tempos de extração economicamente viáveis. Um reator com pequena área catódica com relação ao volume útil vai ter um resultado próximo ao que foi visto na extração a vácuo, uma extração lenta devido a pouca oferta de elétrons. Um reator com bastante área catódica com relação ao volume útil vai ter uma grande oferta de elétrons, o que vai conferir uma maior velocidade de extração.

Os experimentos foram realizados em amostras com geometria simples e volume dentro do que é tipicamente utilizado em moldagem de pós metálicos por injeção, conformes características abaixo:

### **3.1. Amostras utilizadas nos experimentos**

As amostras foram produzidas no Labmat (Laboratório de Materiais da UFSC), onde os componentes utilizados para realizar os experimentos foram injetados, utilizando-se parâmetros típicos deste processo. A massa de injeção é preparada com carga de ligante de 8% em massa.

O ligante é constituído de Polipropileno, Polietileno Co-acetato de Vinila (EVA), Parafina, antioxidante e amida graxa.

Os critérios de escolha desta carga de ligante e da amostra foram os seguintes:

- a) Peça com características dimensionais, altura variando de 6mm a 18mm e diâmetro de 14mm, medidas típicas de componentes produzidos via moldagem de pós por injeção, com volume variando de  $2280,8\text{mm}^3$  a  $6842,4\text{mm}^3$ ;
- b) Geometria com área superficial típica de componentes produzidos por moldagem de pós por injeção.
- c) Ligante atualmente utilizado já possui a extração do polipropileno em plasma homologada.

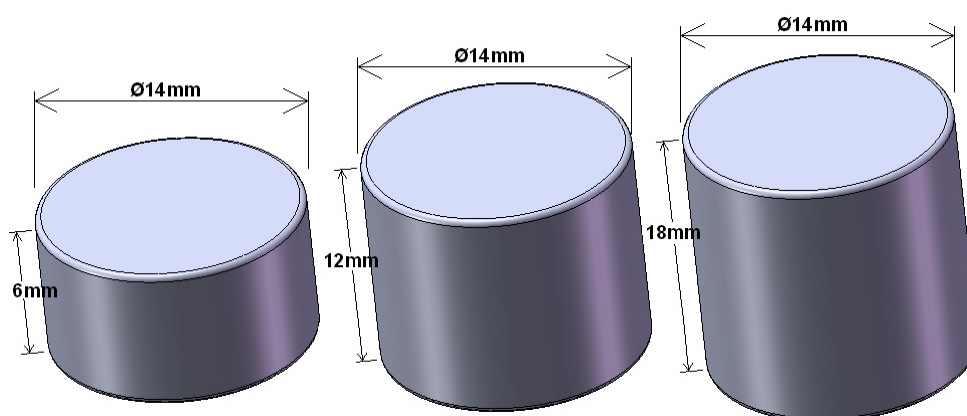
A peça, assim como o molde, possui geometria simples (cilíndrica).

### 3.1.1. Características técnicas da amostra

As amostras utilizadas nos experimentos foram injetadas para uso nos experimentos de extração com as seguintes massas teóricas:

- Amostra espessura 6mm: 7,30g
- Amostra espessura 12mm: 14,60g
- Amostra espessura 18mm: 21,89g

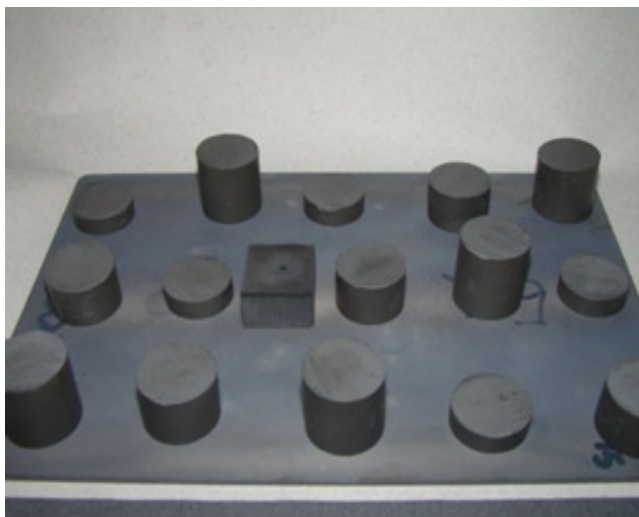
A área superficial varia em  $1099,6\text{mm}^2$ ;  $835,7\text{mm}^2$ ;  $571,8\text{mm}^2$  da peça de maior altura para a menor e a massa de ligante da maior peça para a menor é de 1,75g; 1,168g e 0,58g, sendo a quantidade aproximada de ligante de baixa massa molar presente para cada tamanho de peça respectivamente é de 0,92g; 0,62g e 0,31g. A Figura 9 representa as amostras peça com suas características dimensionais.



**FIGURA 9** – Peças utilizadas como amostra nos experimentos (medidas em mm)

Nos ciclos, as amostras foram distribuídas aleatoriamente sobre uma bandeja de cerâmica, conforme Figura 10, para que possibilite avaliar a quantidade de ligante extraído sem considerar o possível erro sistemático

referente a posição das amostras na bandeja, que não foi o foco da pesquisa. A bandeja cerâmica fica sobre o anodo em potencial flutuante.



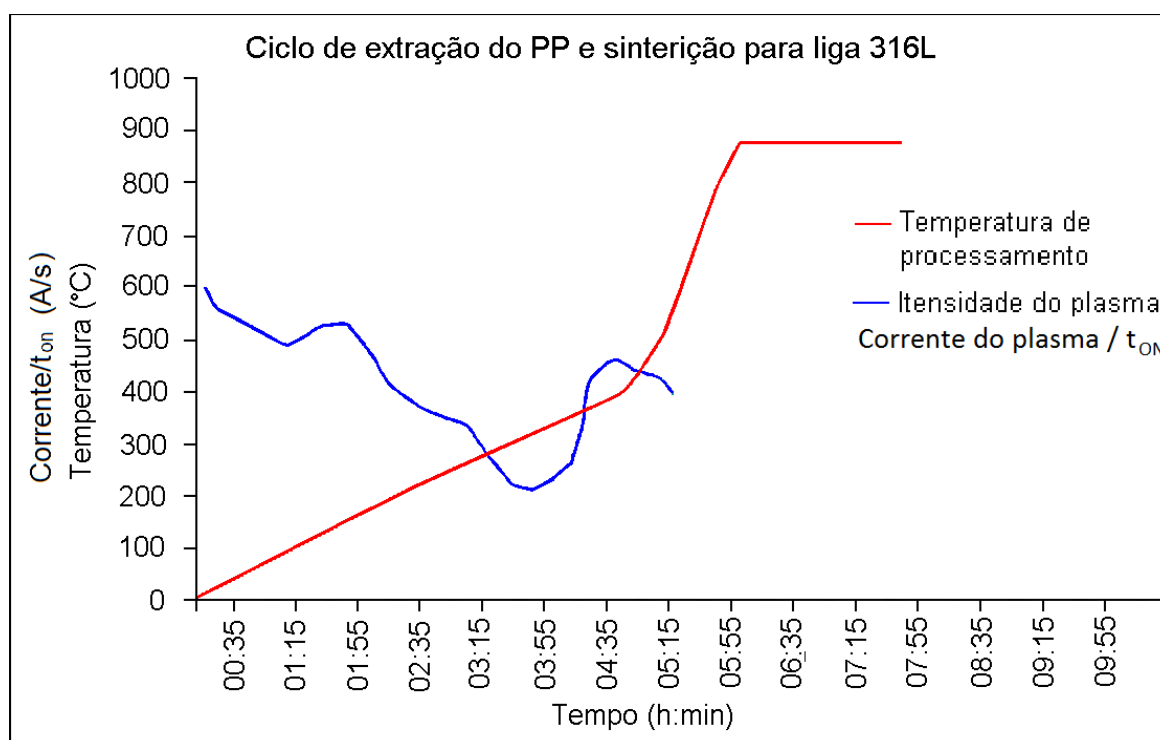
**FIGURA 10** – Configuração das peças processadas nos ensaios

### **3.1.2. Sistema ligante, pós metálicos utilizados na produção das amostras e características de processamento**

O sistema ligante da amostra apresenta, em percentuais mássicos das amostras (com relação ao peso total da amostra), aproximadamente 2,9% de parafina, 1,3% de EVA e 3,4% de polipropileno como componentes principais, e 0,4% de amida graxa e anti-oxidante. O polipropileno tem a função de concebendo resistência mecânica à peça a verde, para que possa ser manipulada em processos posteriores a injeção sem ocorrer prejuízos na integridade geométrica, e a parafina e EVA proporciona fluidez à massa, reduzindo sua viscosidade durante a injeção.

A extração do polipropileno em plasma é um processo conhecido e homologado. Durante o ciclo de aquecimento para a extração assistida por plasma, o polipropileno apresenta maior perda de massa entre 350°C a 450°C com taxas de aquecimento aproximado de 2°C/min e pressão de extração 1Torr, conforme exemplificado na Figura 11. O parâmetro para corrente (I) dividido pelo tempo ligado da fonte de plasma ( $t_{on}$ ) (parâmetro que utilizamos na medição da

intensidade do plasma) apresenta uma queda justamente no intervalo de temperatura onde ocorre a maior perda de massa correspondente a extração do polipropileno, conforme pode-se conferir na curva da Figura 11, que representa um ciclo de extração do PP e sinterização assistido por plasma para a liga 316L. A queda da corrente se deve ao fato de a concentração do gás de ionização cair sua concentração devido a presença dos gases provenientes dos ligantes que tiveram suas cadeias poliméricas quebradas.



**FIGURA 11** – Ciclo de extração do polipropileno e sinterização em plasma para a liga 316L

O carregamento sólido da mistura de injeção (feedstock) é de 92% em massa de pó metálico, no caso uma liga Fe + Ni com 2% em massa de Ni. Os pós metálicos utilizados nos experimentos da presente dissertação são produzidos pelo processo carbonila com pós elementares das ligas. Análises granulométricas do pó determinaram que o tamanho de partícula dos pós de Ferro e de Níquel encontra-se entre 20µm e 40µm.

### **3.1.3. Parâmetros de injeção da massa**

A temperatura e a pressão de injeção foram ajustadas em testes de injeção, onde para encontrar a temperatura ideal foi elevada à temperatura até o ponto de amolecimento da massa, a 200°C aproximadamente, e a pressão de injeção foi obtida experimentalmente, sendo elevada até 20bar de pressão, onde a peça injetada não apresentou falha de preenchimento da cavidade. O molde utilizado para injetar não apresenta câmara quente, ou seja, produz canais de injeção a cada ciclo de injeção e possui confecção simples, com poucos detalhes transversais no molde. A refrigeração no recalque é feita por circulação de água. A extração da peça é feita por pinos extratores que não causam comprometimento dimensional das amostras.

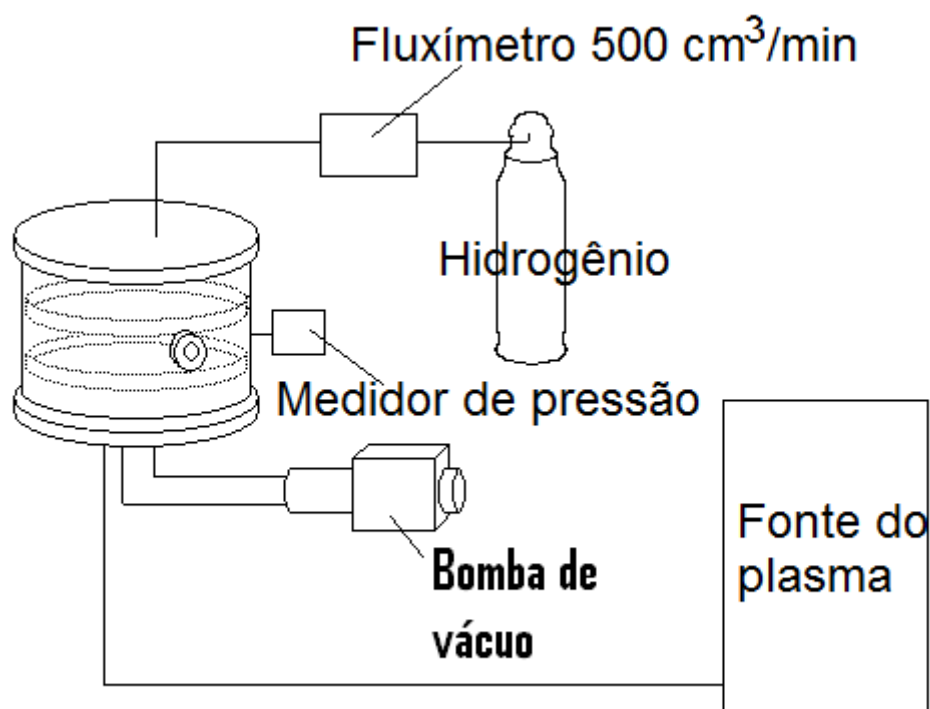
Foi utilizado 3Kg de massa de injeção para produção de 150 peças a verde para o uso nos experimentos, fazendo aproveitamento dos canais produzidos. As amostras não foram submetidas a nenhum outro processo entre os processos de injeção e os experimentos de extração de ligantes assistida por plasma.

### **3.2. *Equipamento utilizado para os experimentos de extração do ligante de baixa massa molar***

Para a realização dos experimentos de extração dos ligantes de baixa massa molar foi projetado um reator de laboratório, que confinasse os elétrons no interior das chapas de cátodo. Tal sistema foi necessário para obter maior oferta de elétrons para a quebra das cadeias dos ligantes de baixa massa molar. As temperaturas têm que ficar na faixa de 80°C a 160°C, para permitir a extração dos ligantes de baixa massa molar do sistema ligante sem alterar o estado do componente que oferece resistência à peça a verde, e que inicia a fundir a uma temperatura aproximada de 160°C. A fusão deste componente concomitantemente a presença dos elementos de baixa massa molar líquida

ainda não extraída da peça leva a um acúmulo de fase líquida, e deformação por não haver ligação entre as partículas de pó.

O aparato experimental utilizado encontra-se esquematizado na Figura 15. A câmara do reator é constituída por um cilindro de aço com parede de 4 mm de espessura e manta de isolamento, possui 600mm de altura e 400mm de diâmetro interno. A câmara é içada por talha de acionamento elétrico, sendo a vedação do fechamento dos flanges da parte superior com a inferior por vedações de anel de silicone. Na parte inferior encontram-se: saída para bomba de vácuo, barras para a passagem da corrente aos eletrodos (cátodo e ânodo) isolados eletricamente e herméticos, e uma saída para medição da temperatura. Na parte superior encontra-se a entrada de Hidrogênio.



**FIGURA 15 – Representação esquemática do aparato experimental (reator a plasma) utilizado para os experimentos de extração assistida por plasma.**

Os isolamentos elétricos são feitos com espaçadores cerâmicos e o-rings de estanqueidade do gás. As vedações de vácuo na tubulação são feitas com

anilhas de latão. O sistema de vácuo consiste de uma bomba mecânica tipo rotativa de palheta, de duplo estágio, com capacidade de vazão de  $20,5\text{m}^3/\text{h}$ , obtendo uma pressão limite de  $1,3\text{Pa}$  ( $0,01\text{Torr}$ ). A medida do vácuo é feita com um sensor capacitivo Edwards com fundo de escala de  $133.10^{-3}\text{Pa}$  ( $0,0010\text{Torr}$ ). Dois fluxímetros de  $500\text{cm}^3/\text{min}$  controlam a vazão de  $\text{H}_2$  para o interior da câmara.

A fonte de tensão utilizada para fornecer a tensão de trabalho na alimentação do plasma foi fabricada pela empresa Conversores Estáticos Brasileiros Ltda., e apresenta tensão de corrente contínua pulsada com forma de onda quadrada, com tensão de processamento de  $500\text{V}$ . O período da onda da tensão é  $200\mu\text{s}$  e o tempo de pulso ligado ( $t_{\text{on}}$ ) pode variar de  $10\mu\text{s}$  a  $180\mu\text{s}$ . A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso.

O sistema de aquecimento auxiliar é composto por três resistências de Molibdênio em paralelo, controladas por uma fonte com controle por trem de pulso.

### **3.2.1. Sistema cátodo ânodo confinado**

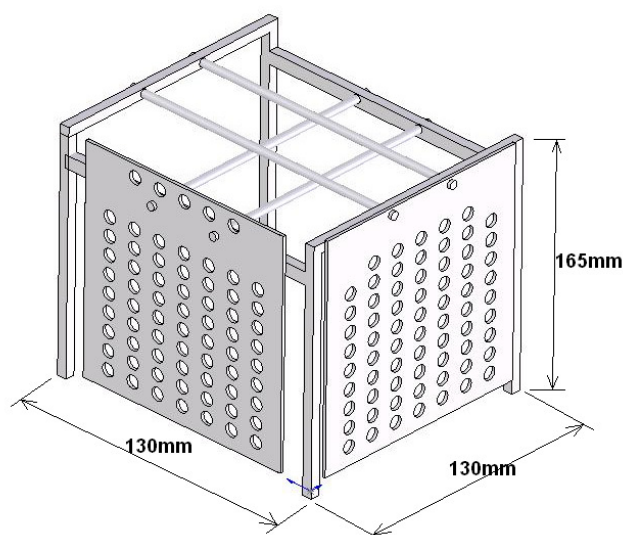
Nesta configuração o ânodo está aterrado, e é envolvido por um suporte catódico de chapas. Esta configuração com os elétrons confinados internamente no cátodo com potencial  $V_p$  proporciona uma maior oferta de elétrons secundários em comparação ao sistema cátodo ânodo aberto, visto que as paredes do reator são aterradas e apresentam potencial zero igual ao anodo, o que proporciona maior meio de fuga dos elétrons e, tendo o confinamento, esta área perde a influência, tendo somente o ânodo como fuga de elétrons.

Este sistema permite variação da razão área catódica/volume útil, de  $25.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ,  $50.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$  e  $75.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$ . Como o cátodo é constituído pelo jogo de quatro chapas com furos, para variar a área catódica, estas chapas são substituídas por outras quatro chapas com tamanhos e quantidades de furos diferentes que proporcione uma diferente área catódica para a relação desejada. A área catódica consiste na área superficial das quatro

chapas mais o suporte. O volume útil é o volume interno do ânodo onde as amostras se encontram durante o processamento. Os experimentos foram realizados de forma a manter o volume útil inalterável, sendo somente alterada a área catódica para conseguir a variação da área catódica por volume útil desejado.

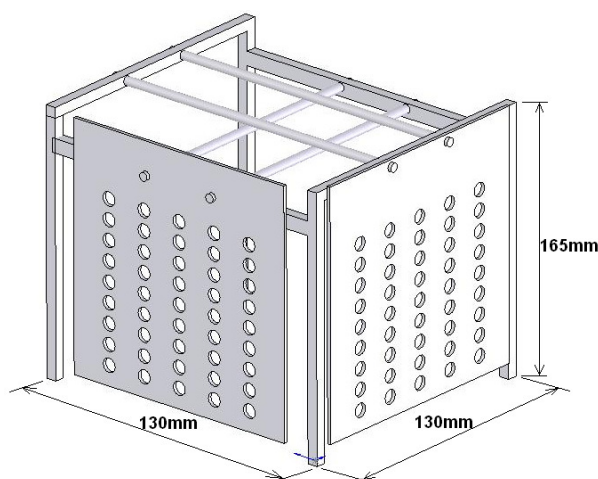
As Figuras 12, 13 e 14 ilustram o sistema cátodo-ânodo com as respectivas chapas para diferentes áreas catódicas. Todas as configurações apresentam iguais dimensões, pois o volume útil se manteve constante para as diferentes configurações, conforme dimensões abaixo:

- Largura 130mm;
  - Espessura 130mm;
  - Altura 165mm.
- Volume útil =  $2.788.500\text{mm}^3$

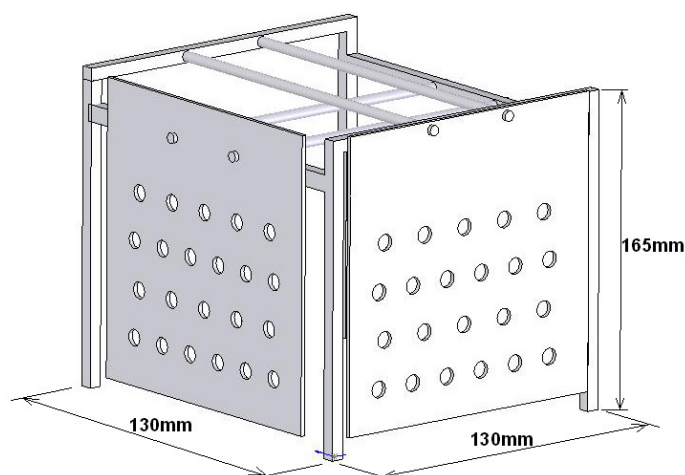


**FIGURA 12** – Cátodo com área catódica por volume útil de  $25.10^{-3}\text{mm}^{-1}$  (68 furos de 8mm de diâmetro)





**FIGURA 13** – Cátodo com área catódica por volume útil de  $50.10^{-3} \text{ mm}^{-1}$  (45 furos de 8mm de diâmetro)



**FIGURA 14** – Cátodo com área catódica por volume útil de  $75.10^{-3} \text{ mm}^{-1}$  (24 furos de 8mm de diâmetro)

No cálculo da área catódica por volume útil de um reator a plasma, que consiste na divisão da área catódica para um determinado volume útil, para determinar o volume útil, calcula-se o volume interno às chapas, que no caso é:

$$V_{\text{útil}} = (165 \times 130 \times 130) \text{ mm}^3 = 2788500 \text{ mm}^3$$

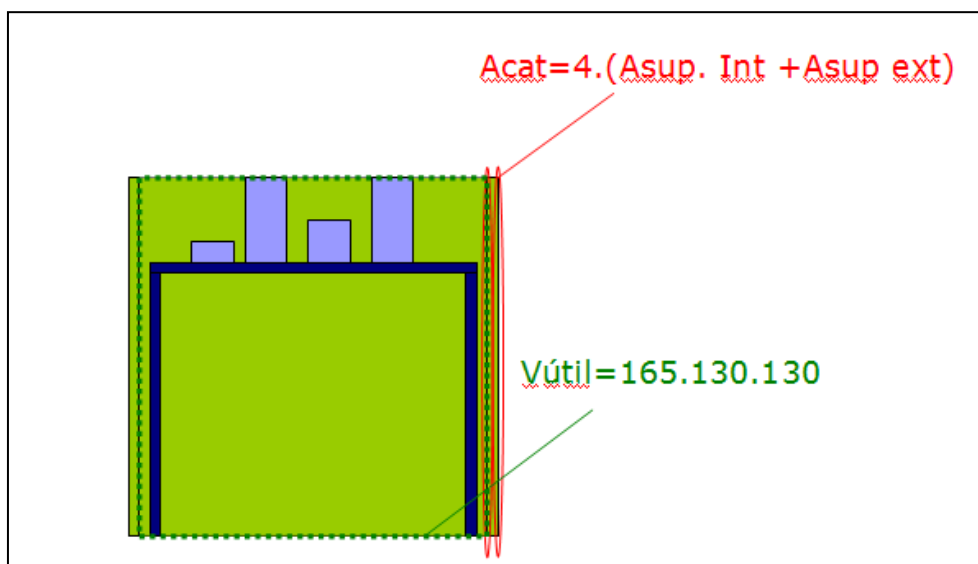
E o critério para o cálculo da área catódica, foi considerado a área superficial interna e externa das placas, conforme ilustrado na Figura 15, onde se obteve:

$$A_{\text{cat}} \text{ p/ } 75.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3 \rightarrow 2091,375\text{mm}^2$$

$$A_{\text{cat}} \text{ p/ } 50.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3 \rightarrow 1394,25\text{mm}^2$$

$$A_{\text{cat}} \text{ p/ } 25.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3 \rightarrow 697,125\text{mm}^2$$

A divisão dos valores de cada área catódica pelo volume útil obteve-se os valores mencionados da relação área catódica por volume útil, de onde obteve-se os curvas de extração em função deste parâmetro.



**FIGURA 15** – Critério de cálculo da área catódica e volume útil

Para determinar o percentual de ligante de baixa massa molar extraído durante o processo foi utilizada uma balança de precisão para determinar a massa dos componentes antes e após o processamento.

### 3.3. Método utilizado para a caracterização do experimento

#### 3.3.1. Defeitos de remoção do ligante

Os defeitos superficiais ocorridos durante a remoção do ligante foram inspecionados visualmente. Os defeitos que podem ocorrer são trincas internas e externas, deformação da peça, vazios e extração sem homogeneidade. Os defeitos como vazio e deformações na peça estão associados ou à evaporação dos ligantes de baixa massa molar ou amolecimento do polipropileno que tem função de oferecer resistência mecânica, ou os dois fenômenos ocorrendo juntos. A falta de homogeneidade de extração reflete uma alta taxa de aquecimento durante a rampa de extração dos ligantes de baixa massa molar, pois analisando a peça em corte, quanto mais próximo da superfície da peça maior será a temperatura.

#### 3.3.2. Remoção percentual mássica de ligante de baixa massa molar nos ciclos de extração

A perda percentual de ligante de baixa massa molar (BMM) foi determinada pela medição direta da massa das amostras em balança de precisão de marca “Centauros”, com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ . A massa é medida antes do ensaio de extração ( $W_{\text{antes proces}}$ ) e após ( $W_{\text{após proces}}$ ), onde para calcular a quantidade mássica extraída de ligante de baixa massa molar foi calculada a variação da massa total da amostra (massa da amostra antes menos a massa da amostra após a extração), conforme a equação (1):

$$W_{\text{extraído BPM}} = (W_{\text{antes proces}} - W_{\text{após proces}}) \quad (1)$$

$$\%W_{\text{extraído BPM}} = 100 \cdot \frac{(W_{\text{antes proces}} - W_{\text{após proces}})}{W_{\text{BPM}}} \quad (2)$$

$W_{\text{extraído BMM}}$  = Quantidade em massa de ligante de baixa massa molar;

$\%W_{\text{extraído BMM}}$  = Percentual ligantes de baixa massa molar;

$W_{\text{antes process}}$  = Massa da amostra antes do ensaio de extração;

$W_{\text{após process}}$  = Massa da amostra após ensaio de extração.

$W_{\text{BPM}}$  = Quantidade de ligante de baixa massa molar na amostra (4,2% da massa da amostra).

A equação 2 temos a quantidade de ligante extraída em relação a quantidade inicial presente no ligante, onde seu uso teve o objetivo de reduzir o erro referente a variação mássica das amostras.

### **3.4. Ensaios de extração dos ligantes de baixa massa molar**

Os experimentos tiveram por objetivo estudar os parâmetros de processamento assistido por plasma para viabilizar o uso da tecnologia na extração dos componentes de baixa massa molar tipicamente utilizados na moldagem de pós metálicos por injeção, que no caso do presente estudo é composto em maioria por EVA e parafina.

A extração dos ligantes de baixa massa molar deve ocorrer anteriormente à extração do polipropileno, ou seja, antes que ocorra o amolecimento do mesmo para que não seja comprometida a forma geométrica das amostras, e permitir que a extração de todos os componentes do sistema ligante seja realizada em um único equipamento e um único ciclo térmico assistido por plasma.

Os experimentos foram conduzidos de forma a permitir estudar a influência individual de cada um dos parâmetros do processo na cinética da extração assistida por plasma, e assim determinar quais os parâmetros de ciclo ótimos para a extração dos ligantes de baixa massa molar. Os parâmetros variados sistematicamente nos experimentos são:

- Área catódica (Acat) – A área catódica influi diretamente na quantidade de elétrons. A variação dá-se pela seleção de chapas do cátodo com diferentes áreas superficiais o que resulta em diferentes áreas catódicas para cada. Variou-

se a área superficial do cátodo pela confecção de furos com diferentes diâmetros e quantidades nas chapas de cátodo;

- Temperatura (T) – É possível variar a temperatura através da programação dos patamares e rampas nos controladores do aquecimento auxiliar. A temperatura e a taxa de aquecimento devem ser otimizadas para garantir que o processo não se torne lento demais, com um ciclo de extração muito longo, e conseqüentemente desvantajoso com relação aos processos comerciais, e nem rápido demais a ponto de causar vazios e deformações nas amostras.

- Espessura da amostra (e) – A espessura da amostra permite avaliar a extração de ligantes de baixa massa molar em função da quantidade de ligante inicial na amostra e também a extração em função da profundidade do ligante extraído em relação a superfície da amostra. Como nas amostras escolhidas não é possível separar os dois fenômenos para avaliá-los individualmente, será verificado os dois fenômenos atuando juntos.

### **3.5. Características e parâmetros dos ensaios de extração do ligante de baixa massa molar**

Para obter os dados e determinar as relações entre as variáveis, foi realizado ao total nove ensaios, onde os parâmetros que foram mantidos constantes para realização destes experimentos foram:

Pressão: 0,5 Torr;

Tempo de patamar: 1 horas;

Tensão no cátodo: 500 Volts;

Fluxo e gás: 1000cm<sup>3</sup>/min de Hidrogênio;

Carga por batelada: 219g de peça por ciclo (5 amostras de 6mm de altura, 5 amostra de 12mm de altura e 5 amostra de 18mm de altura).

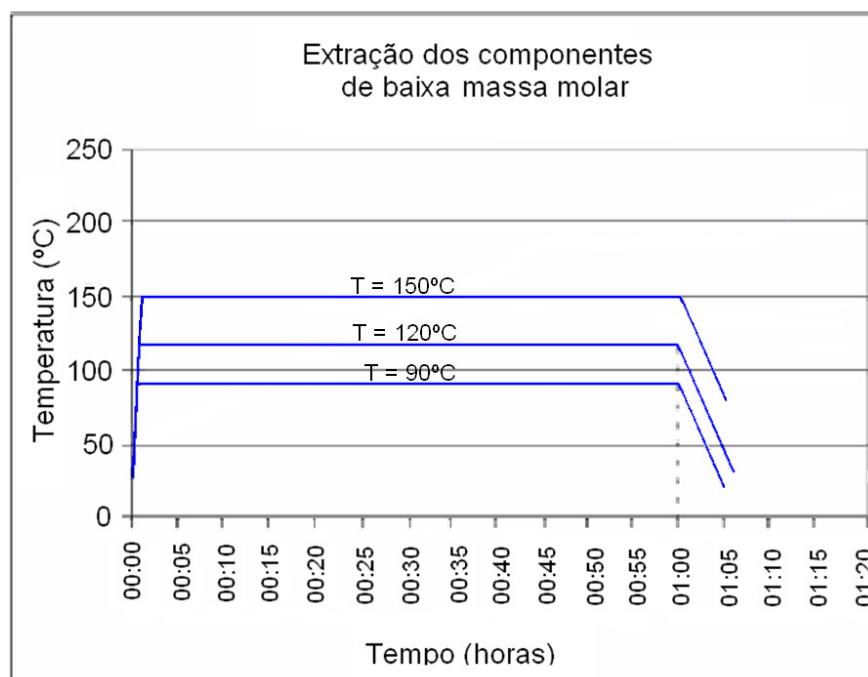
Os parâmetros no qual foram variados de ciclo para ciclo foram:  $A_{cat}/V_{util}$  e temperatura. As temperaturas de processamento utilizadas foram 90°C, 120°C e

150°C, e as  $A_{\text{cat}}/V_{\text{útil}}$  dos ciclos foram 25, 50 e  $75 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ , conforme definido na Tabela 1.

**TABELA 1** – Definição dos ciclos de caracterização da extração dos ligantes de baixa massa molar

		TEMPERATURA (°C)		
		90°C	120°C	150°C
$A_{\text{CAT}}/V_{\text{ÚTIL}}$ ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ )	$25 \cdot 10^{-3}$	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
	$50 \cdot 10^{-3}$	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
	$75 \cdot 10^{-3}$	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9

Para realização dos ciclos, foi programado patamares nas temperaturas definidas na Tabela 1 (90, 120 e 150°C), e conforme representado na Figura 16. Os ciclos foram realizados com a  $A_{\text{cat}}/V_{\text{útil}}$  de  $25 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ , sendo repetidas as temperaturas e demais parâmetros para  $A_{\text{cat}}/V_{\text{útil}}$  de  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$  e  $75 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$  respectivamente.

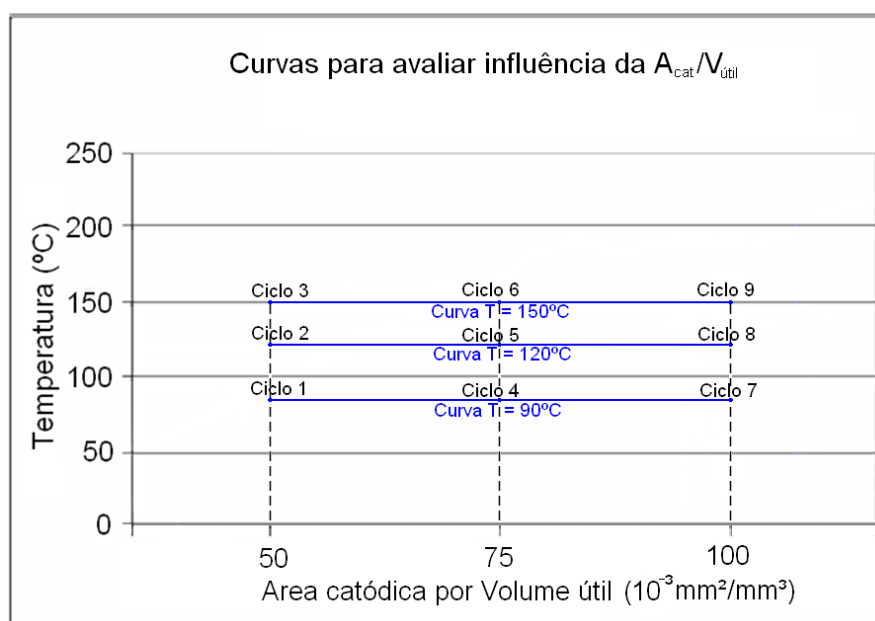


**FIGURA 16** – Ciclos de extração de ligante de baixa massa molar

## A – Processamento dos dados para obter a relação entre a extração dos ligantes de baixa massa molar e a $A_{\text{cat}}/V_{\text{útil}}$

A influência da área catódica na extração se deve ao fato de este parâmetro estar ligado com a quantidade de elétrons no plasma para extração dos ligantes de baixa massa molar. Sendo os elétrons responsáveis por quebrar as cadeias poliméricas do ligante para permitir sua extração, quanto maior a quantidade de elétrons maior a probabilidade de ocorrer colisões inelásticas dos elétrons com as cadeias poliméricas.

A área catódica, assim como a quantidade de elétrons, influi na velocidade de dissociação dos polímeros, sendo que alterações na área catódica implicarão em alterações na cinética da perda de massa durante a extração assistida por plasma. Assim, neste tópico pretende-se avaliar a evolução da área catódica para cada temperatura definida e espessura de amostra, onde os dados serão coletados conforme representado na Figura 17. Com o resultado de extração dos ciclos 1, 4 e 7 é possível obter a curva de extração a 90°C, os ciclos 2, 5 e 8 a curva de extração a 120°C e os ciclos 3, 5 e 8 a curva de extração a 150°C.

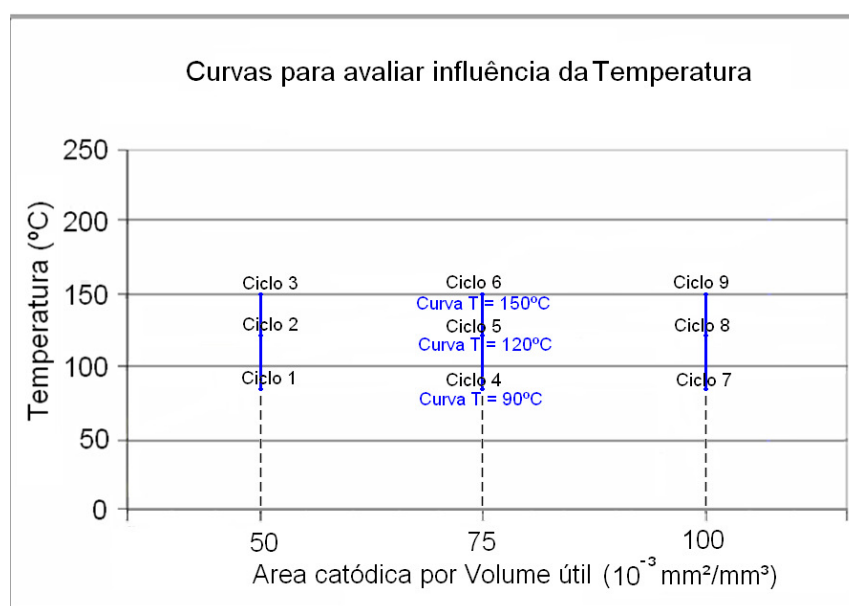


**FIGURA 17** – Curvas para avaliar a influência da  $A_{\text{cat}}/V_{\text{útil}}$  na extração dos ligantes de baixa massa molar

## B – Processamento dos dados para obter a relação entre a extração dos ligantes de baixa massa molar e a Temperatura

A faixa de temperatura onde ocorre a extração dos ligantes de baixa massa molar ficou definida entre a temperatura onde se inicia a extração até a temperatura limite onde ocorre a formação de vazios nas peças, por formação de vapor do polímero. Portanto, a faixa de trabalho para a extração dos ligantes de baixa massa molar se encontram aproximadamente entre 90°C e 150°C.

A Figura 18 mostra os ciclos realizados para o estudo da influência da temperatura sobre a extração assistida por plasma dos ligantes de baixa massa molar do sistema de ligantes utilizado na moldagem de pós por injeção.



**FIGURA 18** – Curvas para avaliar a influência da Temperatura na extração dos ligantes de baixa massa molar

A curva que se deseja obter determina uma relação entre a quantidade de ligantes de baixa massa molar extraído e a temperatura, onde para cada área catódica teremos uma curva específica, com específicas taxas de extração.



### **C - Processamento dos dados para obter a relação entre a extração dos ligantes de baixa massa molar e a espessura das amostras**

A justificativa para utilizarmos diferentes espessuras das amostras se deve ao fato de ser uma variável importante quando estamos nos referindo a um processo para uso em peças com diferentes geometrias e tamanho. A variação no tamanho da amostra influi na quantidade de ligante a ser extraído durante a extração por peça, na resistência do deslocamento dos ligantes e derivados no percurso do interior ao meio externo da peça, visto que ocorre um aumento no percurso médio dos ligantes de baixa massa molar e seus derivados do interior ao exterior da peça e também na área superficial da peça.

As alturas selecionadas estão escalonadas em dobro e triplo da altura da menor peça, facilitando a visualização em gráficos da curva da extração em função da altura nos gráficos obtidos. Os dados utilizados foram estratificados dos ciclos definidos na Tabela 1, onde as alturas 6mm, 12mm e 18mm contidas nos ciclos em quantidades iguais de amostra de cada altura (cinco peça para cada altura) foram analisadas individualmente em cada ciclo de 1 a 9.

---

---

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

---

---

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados encontrados dos ciclos e a análise dos dados segundo as variáveis: temperatura,  $A_{cat}/V_{util}$  e espessura da peça. Estas variáveis foram isoladas para que seja verificada a atuação de cada uma destas variáveis isoladamente, onde as etapas de processamento de dados ficaram classificadas:

- Curvas “A” – Estudo da influência da  $A_{cat}/V_{util}$  na cinética de extração dos ligantes de baixa massa molar;
- Ciclos “B” – Estudo da influência da temperatura na cinética de extração dos ligantes de baixa massa molar e acompanhamento da taxa de extração;
- Ciclos “C” – Estudo da influência da espessura das amostras na cinética de extração de ligantes de baixa massa molar;

#### 4.1. *Resultado dos ensaios de extração do ligante de baixa massa molar*

A análise das amostras dos ciclos de 1 a 9, ciclos estes com seus respectivos parâmetros de processamento como temperatura e  $A_{cat}/V_{util}$  definidos, foi possível obter os valores de extração de ligante de baixa massa molar em função destes parâmetros de processamento calculando-se a média e o desvio padrão para as cinco amostras de cada espessura processadas por ciclo. As médias calculadas com seus respectivos desvios padrões encontram-se na Tabela 2.

**TABELA 2** – Quantidade mássica extraída no processamento das amostras em plasma e seus respectivos desvios padrões

Quantidade mássica extraída e desvio padrão (g ± g)					
			Temperatura (°C)		
		Espessura da amostra	90°C	120°C	150°C
$A_{cat}/V_{util}$	$75.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	0,0050±0,0022	0,0205±0,0043	0,0501±0,0158
		Espess. 12mm	0,0062±0,0025	0,0358±0,0088	0,0774±0,0153
		Espess. 18mm	0,0141±0,0130	0,0580±0,0096	0,1182±0,0254
	$50.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	0,0020±0,0008	0,0214±0,0066	0,0431±0,0096
		Espess. 12mm	0,0037±0,0013	0,0277±0,0106	0,0710±0,0100
		Espess. 18mm	0,0065±0,0023	0,0471±0,0156	0,1020±0,0082
	$25.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	0,0034±0,0008	0,0200±0,0046	0,0460±0,0092
		Espess. 12mm	0,0058±0,0017	0,0321±0,0059	0,0717±0,0089
		Espess. 18mm	0,0083±0,0014	0,0459±0,0080	0,1072±0,0184

Os dados obtidos é possível verificar a tendência de a quantidade de ligante extraído aumentar com o aumento da temperatura, porém os demais parâmetros não é possível concluir.

Para conseguirmos avaliar melhor os dados encontrados, e reduzir erro devido a variação mássica das amostras (e juntamente a variação na quantidade de ligante), cada valor de massa extraída encontrado foi dividido pela quantidade de ligante de baixa massa molar presente nas amostras antes processamento. Para isto, a quantidade em massa extraída foi dividida por 0,042 do massa inicial da amostra (4,2% em massa de ligante de baixo massa molar presente nas amostras), assim conseguiremos avaliar qual o percentual de ligante extraído da amostra, conforme consta na Tabela 3.

**TABELA 3** – Percentuais de ligantes de baixa massa molar extraída no processamento das amostras em plasma e seus respectivos desvios padrões

Percentual mássico extraído de ligante de baixa massa molar e seus desvios padrões (%)					
			Temperatura (°C)		
		Espessura da amostra	90°C	120°C	150°C
$A_{cat}/V_{útil}$	$75.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	1,81 % $\pm 0,72$ %	6,69 % $\pm 1,47$ %	16,37 % $\pm 4,90$ %
		Espess. 12mm	1,02 % $\pm 0,42$ %	5,96 % $\pm 1,55$ %	12,71 % $\pm 2,42$ %
		Espess. 18mm	1,56 % $\pm 1,40$ %	6,32 % $\pm 0,92$ %	13,02 % $\pm 3,15$ %
	$50.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	1,16 % $\pm 0,30$ %	6,47 % $\pm 1,47$ %	15,15 % $\pm 2,86$ %
		Espess. 12mm	0,93 % $\pm 0,25$ %	5,27 % $\pm 1,00$ %	11,80 % $\pm 1,10$ %
		Espess. 18mm	0,91 % $\pm 0,18$ %	5,20 % $\pm 0,83$ %	11,96 % $\pm 1,70$ %
	$25.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	Espess. 6mm	0,69 % $\pm 0,29$ %	6,93 % $\pm 2,20$ %	14,07 % $\pm 3,39$ %
		Espess. 12mm	0,61 % $\pm 0,21$ %	4,49 % $\pm 1,61$ %	11,75 % $\pm 1,24$ %
		Espess. 18mm	0,71 % $\pm 0,26$ %	5,04 % $\pm 1,75$ %	11,45 % $\pm 1,47$ %

Observa-se que nos valores percentuais de extração, a elevação da quantidade de ligante com a temperatura se tornou mais evidente, e já é possível verificar uma pequena evolução da extração com o aumento da área catódica.

Para analisar os dados de extração com relação a temperatura e com relação a área catódica por volume útil, os dados foram analisados com relação ao ciclo sem considerar as espessuras das amostras, conforme os dados da Tabela 4. Nesta tabela é possível conferir de forma mais resumida a influência da área catódica e temperatura com a extração do ligante, onde a elevação destes temos um maior percentual de ligante extraído.

**TABELA 4** – Resultados dos ciclos sem estratificação por espessura da amostra

Temperatura (°C)				
		90°C	120°C	150°C
$A_{cat}/V_{util}$	$75.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	1,46 % $\pm 0,93$ %	6,32 % $\pm 1,28$ %	14,03 % $\pm 3,78$ %
	$50.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	1,00 % $\pm 0,26$ %	5,65 % $\pm 1,21$ %	12,97 % $\pm 2,46$ %
	$25.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}^3$	0,67 % $\pm 0,24$ %	5,48 % $\pm 2,04$ %	12,42 % $\pm 2,41$ %

#### **4.2. *Influência da área catódica na extração dos ligantes de baixa massa molar***

A influência da área catódica na extração se deve ao fato de este parâmetro estar ligado com a quantidade de elétrons no plasma para extração dos ligantes de baixa massa molar. Sendo os elétrons responsáveis por quebrar as cadeias poliméricas do ligante para permitir sua extração, quanto maior a quantidade de elétrons maior a probabilidade de ocorrer colisões inelásticas dos elétrons com as cadeias poliméricas.

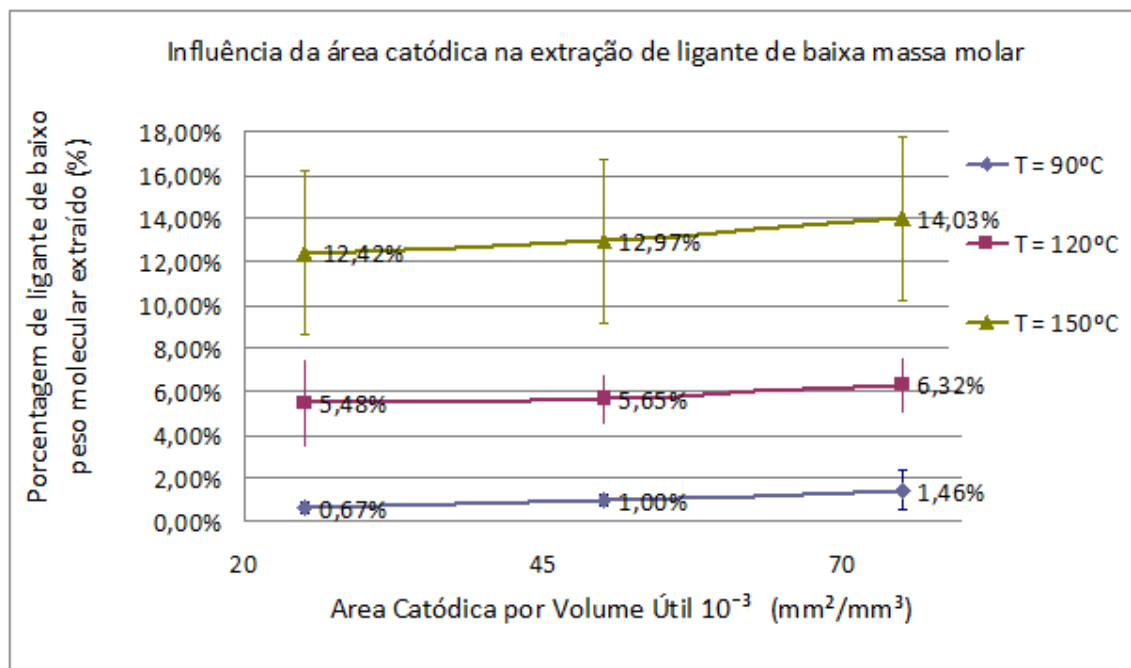
A área catódica, assim como a quantidade de elétrons, influi na velocidade de dissociação dos polímeros, sendo que alterações na área catódica implicarão em alterações na cinética da perda de massa durante a extração assistida por plasma.

Para determinação da influência da área catódica na extração dos ligantes de baixa massa molar, foi coletado dados dos ciclos 1, 4 e 7 para obter a curva de extração a 90°C, dos ciclos 2, 5 e 8 para obter a curva de extração a 120°C e dos ciclos 3, 5 e 8 para obter a curva de extração a 150°C. Para cada um dos ciclos e temperaturas listadas, os dados coletados dos ciclos podem ser estratificados nas espessuras das amostras.

Conforme pode ser visto na Figura 19 a perda de massa de ligante aumenta com a utilização de áreas catódicas maiores. Isto se deve ao fato de ocorrer juntamente com o aumento da área catódica um aumento das colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas orgânicas do ligante, e estas colisões que causam a dissociação do ligante, convertendo-o em pequenos radicais hidrocarbonetos. O Hidrogênio atômico também gerado no plasma pela dissociado do gás  $H_2$ , se combina com os radicais orgânicos, impedindo a recombinação destes, e formando gases que é expulso pela bomba de vácuo.

Assim, como os elétrons gerados no plasma são os principais responsáveis pela maior cinética da extração de ligante assistida por plasma em quando comparação à extração puramente térmica, quanto maior a área catódica, maior a quantidade de elétrons gerados e também será maior a taxa de dissociação, da qual decorre uma maior perda de massa nos ensaios de extração, conforme pode ser observado na Figura 19. Aqui convém salientar que

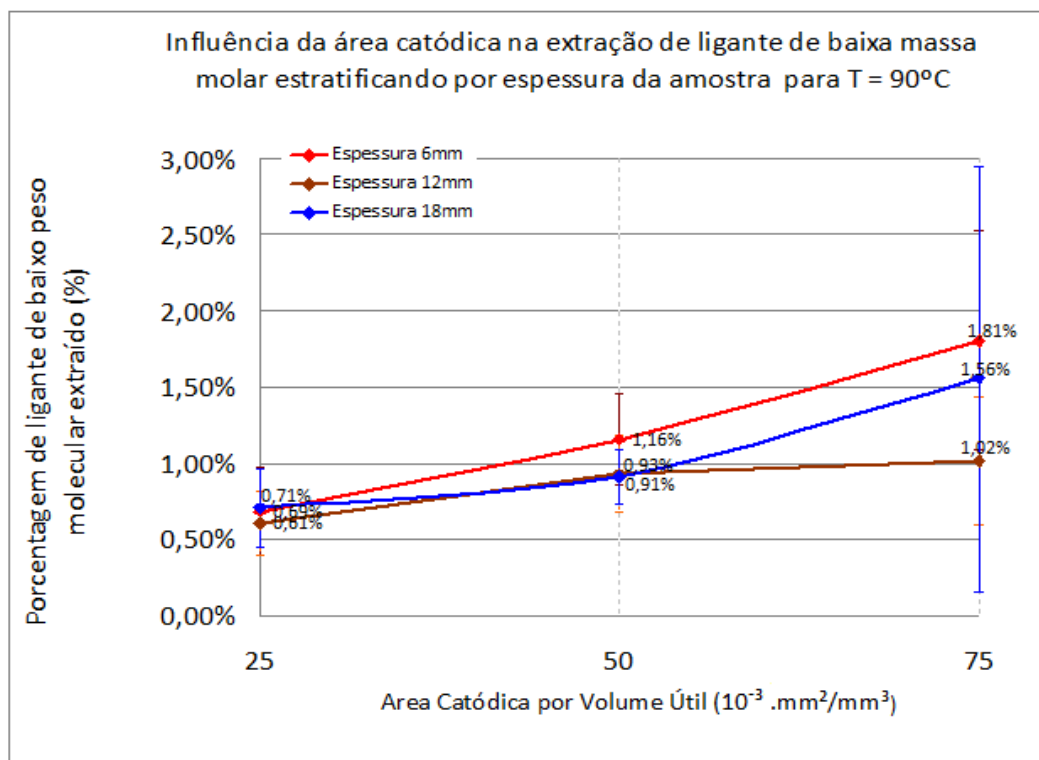
elétrons em excesso podem trazer prejuízos sobre o ponto de vista prático, pela decorrente formação de fuligem como consequência da quebra de ligações C-H, além da quebra de ligações do tipo C-C.



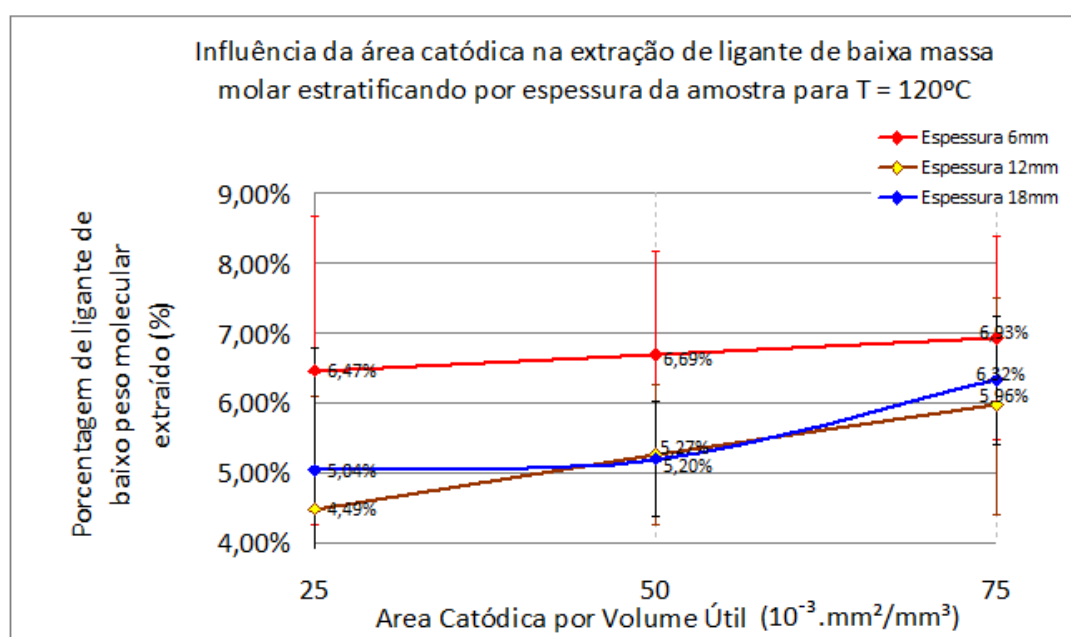
**FIGURA 19** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ )

Para uma maior área catódica há uma maior taxa de extração de ligantes de baixa massa molar, pois há uma maior emissão de elétrons secundários por bombardeamento iônico do cátodo. A extração do ligante de baixa massa molar, conforme evidenciado na Figura 19, têm relação direta com a quantidade de ligante de baixa massa molar extraído nos ciclos, logo evidencia que o aumento da quantidade de elétrons do plasma permite obter ciclos de extração do ligante de baixa massa molar de menor duração.

Estratificando as curvas para as temperaturas em três curvas diferentes, representando cada uma destas curvas as diferentes alturas das amostras processadas nos ciclos, conforme Figura 20, 24 e 25, é possível verificar a tendência de ocorrer uma elevação da extração de ligante com o aumento da área catódica por volume útil assim como ocorrido na Figura 19, sendo mais eficiente a extração na amostras de menores alturas.

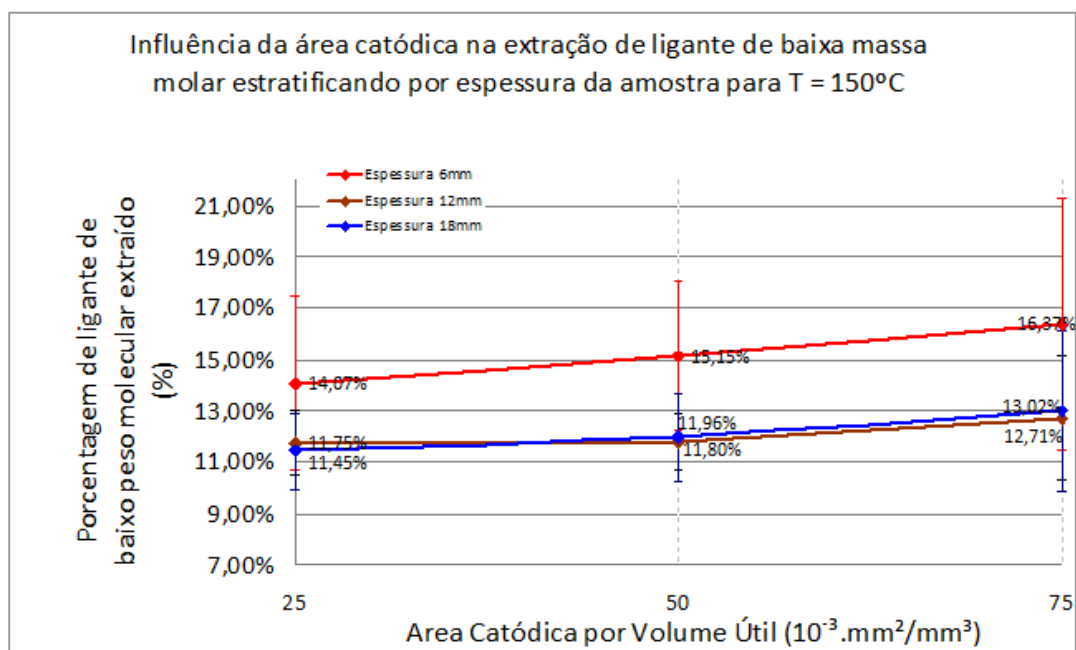


**FIGURA 20** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$



**FIGURA 21** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$





**FIGURA 22** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da relação Área Catódica/Volume útil ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) estratificado pelo tamanho das amostras para temperatura de 150 °C

Para obter valores de perda de massa maiores do que os apresentados na Figura 19 a 25, para assim otimizar a extração de todos os componentes do sistema ligante em um ciclo único de extração de ligantes, eliminando a etapa de extração química dos componentes de baixa massa molar, faz-se necessário trabalhar com áreas catódicas por volume útil maior do que foi considerado nos testes, pois não ocorreu formação de fuligem. Estes resultados foram obtidos para uma faixa de área catódica por volume útil de  $25 \cdot 10^{-3} \text{mm}^2/\text{mm}^3$  até  $75 \cdot 10^{-3} \text{mm}^2/\text{mm}^3$ , podendo ser aumentada esta faixa para valores maiores até iniciar a ocorrência de fuligem, que representaria excesso de elétrons para quebra das cadeias dos ligantes.

#### **4.2. Influência da temperatura na extração dos ligantes de baixa massa molar**

Nos experimentos realizados em temperaturas iguais e superiores a 160°C ocorreu à formação de vazios e deformações nas amostras, devido ao início do amolecimento do componente esqueleto do sistema ligante.

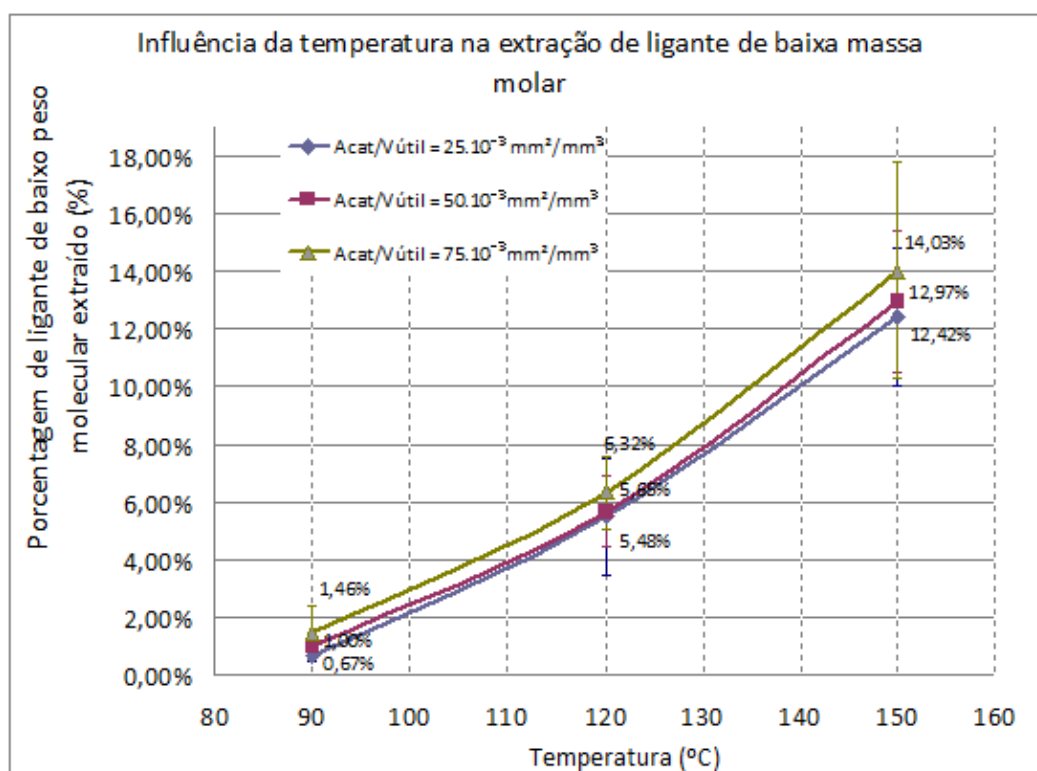
Assim como a área catódica, a temperatura também tem influência sobre a cinética do processo de extração térmica assistida por plasma. Isto ocorre devido ao fato de o polímero ligante apresentar viscosidade gradativamente menor à medida que aumenta a temperatura, o que influi na velocidade do escoamento do polímero ligante no interior das peças, via poros, para a superfície. Além disso, a taxa de sublimação e de evaporação do polímero aumenta com a temperatura.

Os resultados dos testes demonstraram que, ao alcançar temperaturas superiores aos 160 °C sem ter ocorrido à remoção de pelo menos 75% dos componentes de baixa massa molar do componente injetado, perde-se a integridade das amostras.

Estas falhas ocorrem por que o polipropileno começa a amolecer nesta temperatura, perdendo sua atribuição principal que é a de manter a forma das amostras (função esqueleto). Além disso, o montante de ligante fundido no interior da amostra cresce substancialmente com o início da fusão do polipropileno, somando-se aos demais componentes já no estado fundido, formam pressões internas elevada para a resistência do injetado e ocorre o aparecimento de vazios. Assim sendo, as temperaturas para a extração dos ligantes de baixa massa molar devem ser inferiores aos 160°C.

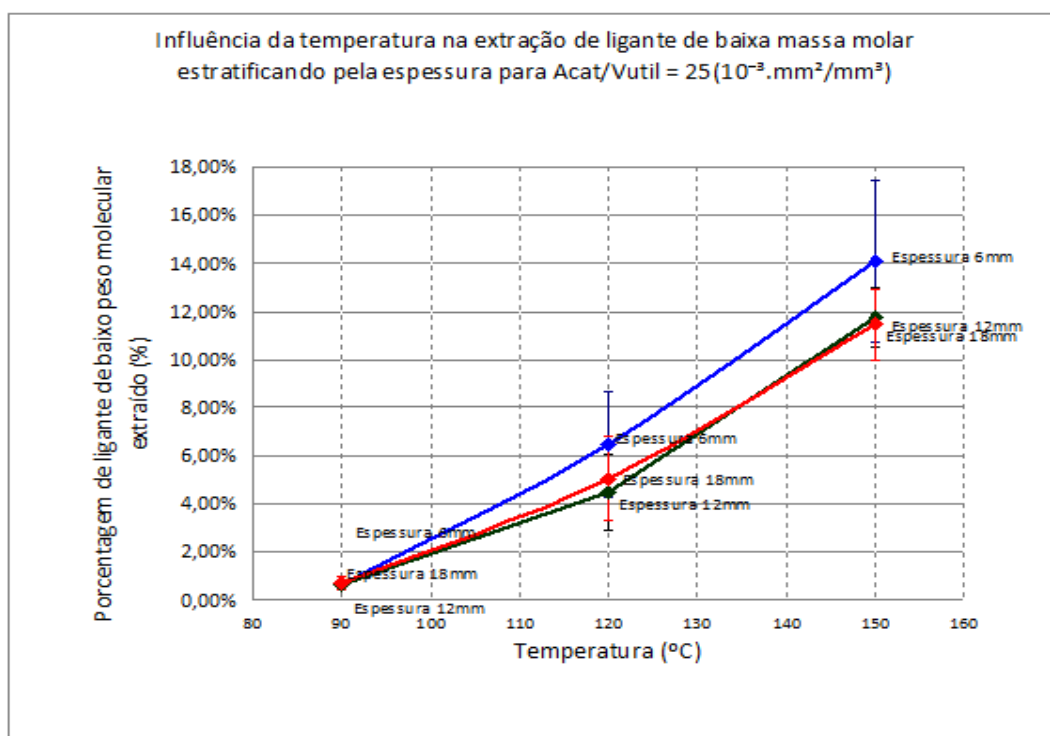
De acordo com os resultados a porosidade aberta com a extração de 75% do ligante na amostra parece ser suficiente para promover a saída dos vapores sem gerar dificuldades.

A Figura 23 mostra os resultados de extração dos ligantes de baixa massa molar, onde observa-se um crescimento da extração dos ligantes com a elevação da temperaturas de ensaio. Na Figura, os triângulos amarelos representam os pontos encontrados de extração de ligante de baixo massa molar para  $A_{\text{catódica}}/V_{\text{útil}}$  de  $75.10^{-3}\text{mm}^{-1}$  formando a curva amarela, os quadrados roxos formando a curva roxa é a curva para  $A_{\text{catódica}}/V_{\text{útil}}$  de  $50.10^{-3}\text{mm}^{-1}$  e os losângulos azuis formando a curva azul para  $A_{\text{catódica}}/V_{\text{útil}}$  de  $25.10^{-3}\text{mm}^{-1}$ .

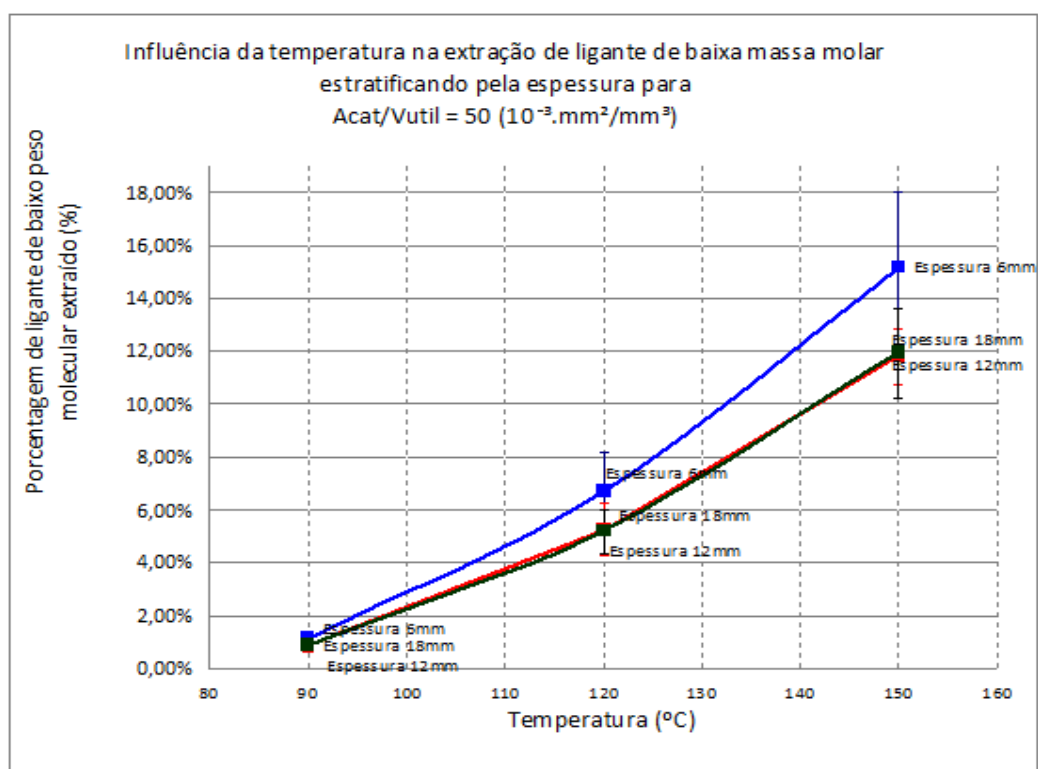


**FIGURA 23** – Extração dos ligantes de baixa massa molar em função da temperatura

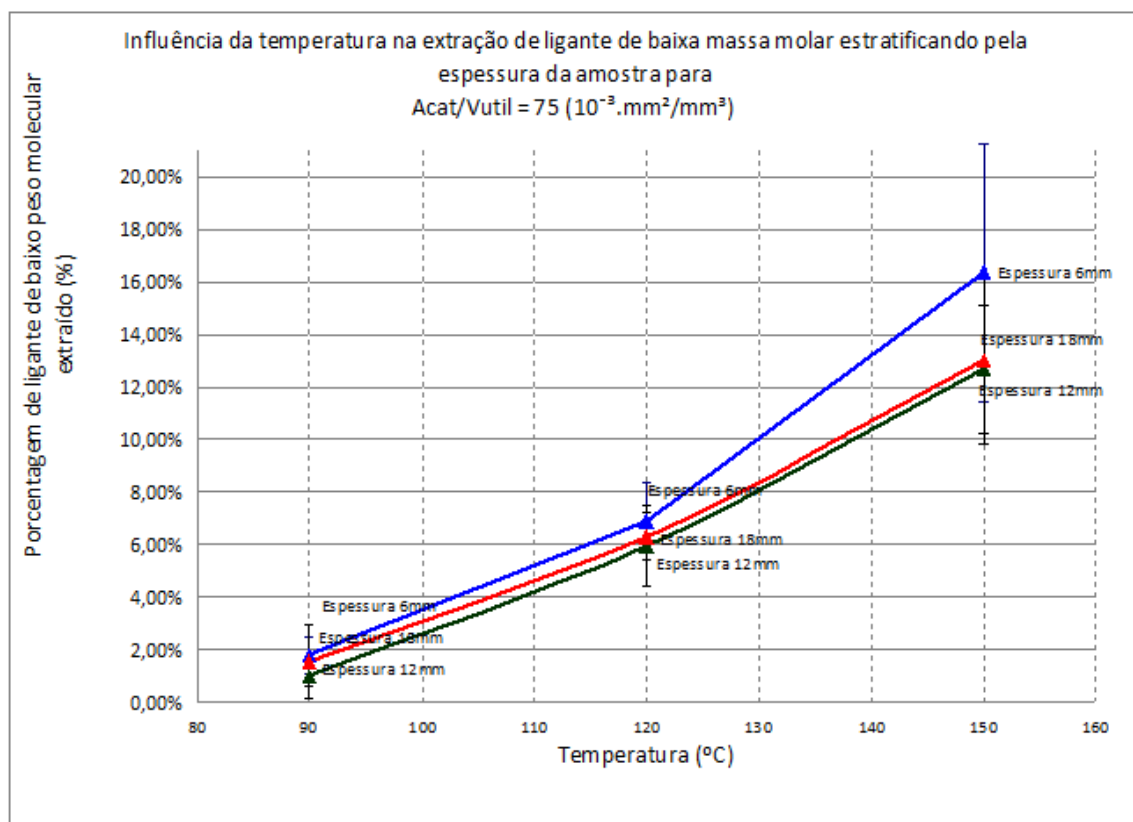
Estratificando as curvas para as  $A_{catódica}/V_{útil}$  em três curvas diferentes, representando cada uma destas curvas as diferentes alturas das amostras processadas nos ciclos, conforme Figuras 24, 25 e 26 é possível verificar a tendência de ocorrer uma elevação da extração de ligante com o aumento da temperatura também para cada espessura de amostra, assim como verificado na Figura 23, sendo mais eficiente a extração na amostra de menor altura.



**FIGURA 24** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para  $25.10^{-3}mm^2/mm^3$



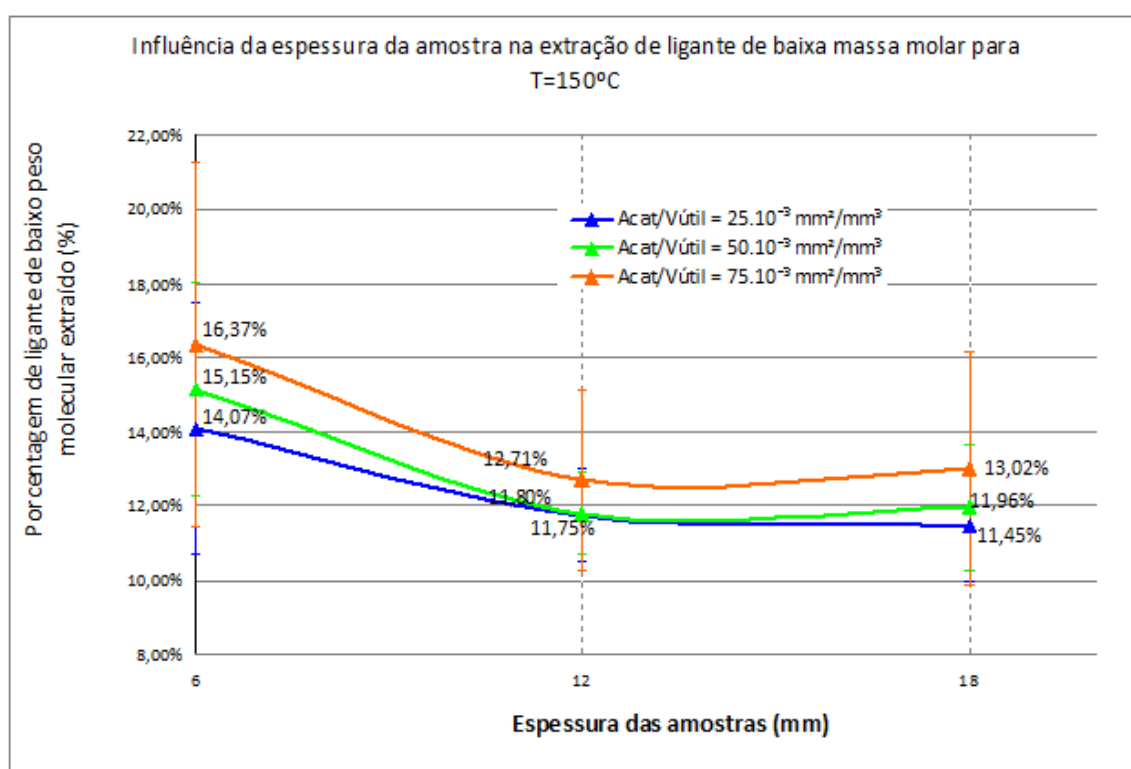
**FIGURA 25** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para  $50.10^{-3}mm^2/mm^3$



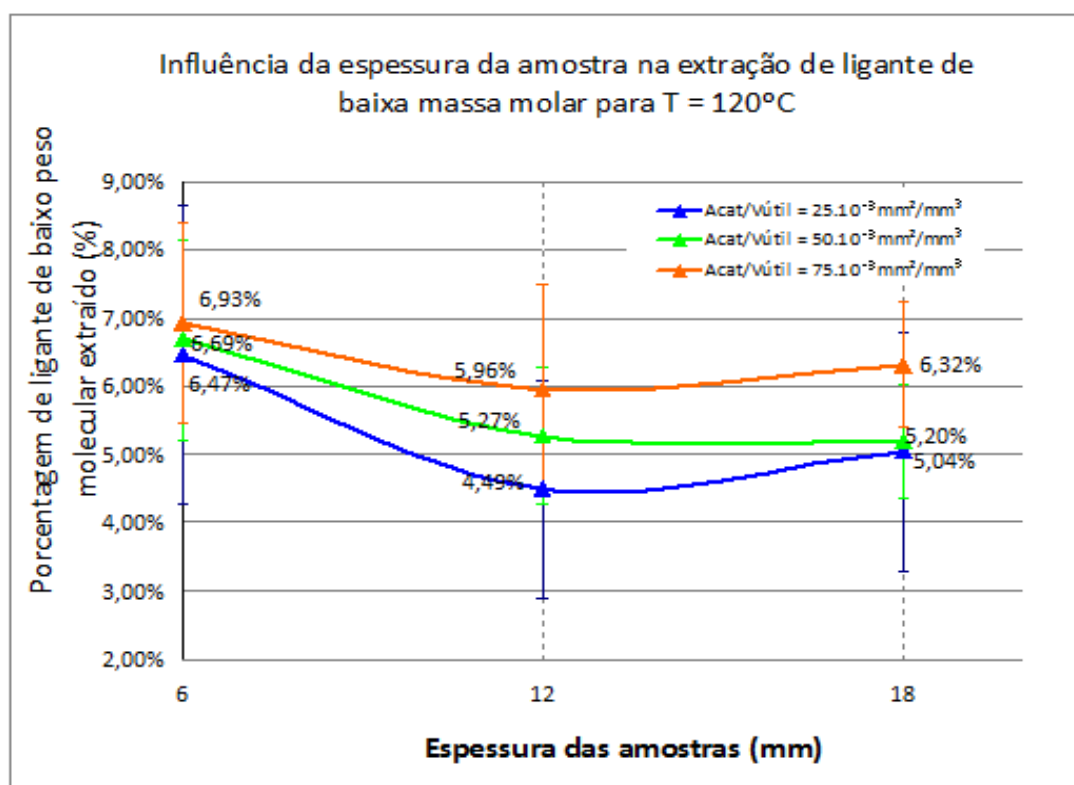
**FIGURA 26** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BMM) em função da temperatura(°C) estratificado pelo tamanho das amostras para  $75 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{mm}$

### 4.3. Influência da espessura das amostras na extração dos ligantes de baixa massa molar

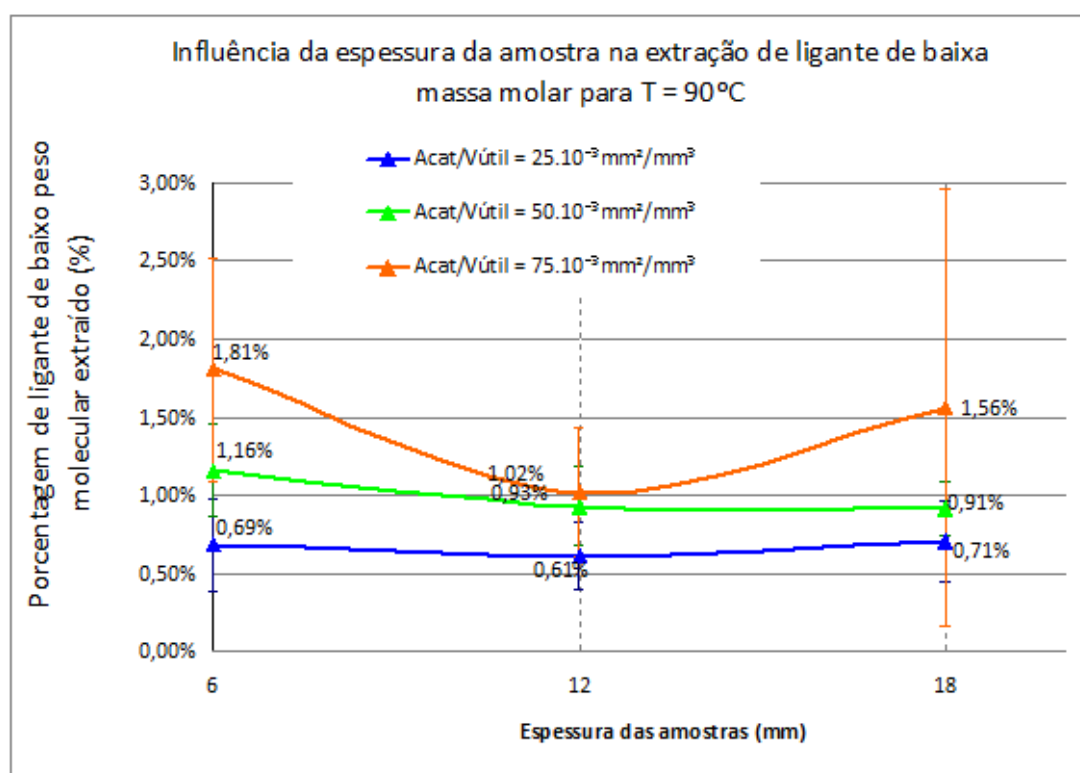
Para obter a relação entre a quantidade de ligante extraído e a espessura da amostra, os ciclos foram plotados isolando-se esta variável no eixo “x”, conforme Figuras 27, 28 e 29.



**FIGURA 27** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$



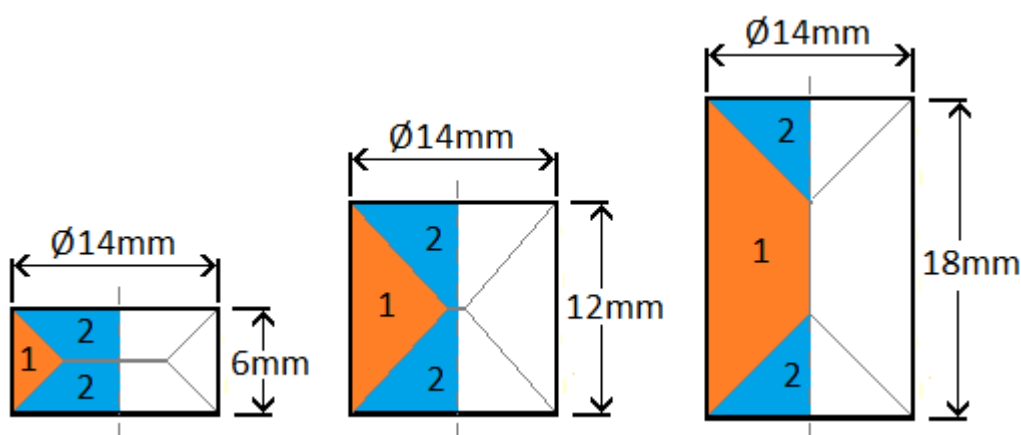
**FIGURA 28** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ .



**FIGURA 29** – Extração dos ligantes de baixa massa molar (BPM) em função da espessura das amostras para temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ .

Pode-se observar que a tendência das curvas é de ocorrer uma extração mais eficiente para amostras pequenas. Pode-se dizer que há três fatores que atuam diretamente na quantidade de ligante extraído, a área superficial, que quanto maior mais eficaz é a extração, a quantidade de ligante a extrair, que pode ser monitorado pela massa das amostras, quanto maior a massa mais difícil ocorrerá a extração, pois será maior a quantidade de polímero para realizar a quebra das cadeias poliméricas para uma mesma quantidade de elétrons e o caminho médio do ligante ao exterior da peça, que quanto maior a espessura da peça maior é o caminho médio e mais difícil de ocorrer a extração.

O caminho médio (C.M.) pode ser calculado pela soma das distâncias do centro das áreas de metade da seção da peça, visto que todas as três espessuras de amostras derivam da revolução desta seção, conforme definidas na Figura 30.



**FIGURA 30** – Quantidade de ligante e caminho médio

O caminho médio foi considerado a distância entre o centro geométrico (C.G.) e a superfície de cada seção da Figura 30, e destes foi calculado uma média cujo fator de ponderação depende da área que cada seção representa com relação a área total, para chegar a um valor médio final conforme equação (3):

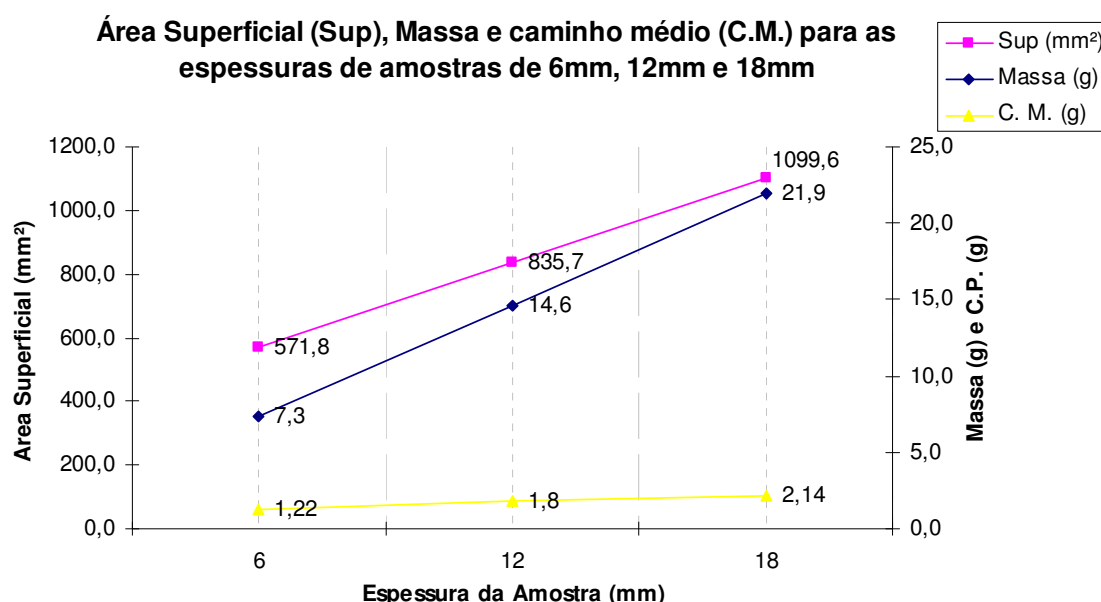
$$C. M. = (C.G. \cdot Seção 1) \cdot (S_{Seção 1} / S_{tot}) + (C.G. \cdot seção 2) \cdot (S_{Seção 2} / S_{tot}) \quad (3)$$

Onde foram encontrados os seguintes da Tabela 5:



**TABELA 5** – Valores de Área Superficial (Sup), Massa e caminho médio para as espessuras de amostra de 6mm, 12mm e 18mm

	Espessura da amostra (mm)			Efeito c/ aumento da Espessura
	6	12	18	
Asup (mm <sup>2</sup> )	571,8	835,7	1099,6	Aumento da Extração
Massa (g)	7,3	14,6	21,9	Diminui a Extração
C. M. (g)	1,22	1,8	2,14	Diminui a Extração



**FIGURA 31** – Área Superficial (Sup), Massa e caminho médio (C.M.) para as espessuras de amostra de 6mm, 12mm e 18mm

Analisando a evolução da espessura da amostra da Figura 31, pode-se observar que o caminho médio passa por um ponto de alteração da inclinação da reta quando atinge o valor de espessura de 14mm, onde a elevação do caminho médio continua subindo com uma inclinação menor.

Pode-se observar que ocorre um aumento dos três parâmetros simultaneamente com a elevação da espessura, sendo que a área superficial e a massa têm relação linear constante com a espessura, e o caminho médio

também tem uma relação linear, porém com uma redução da inclinação da reta a partir de 14mm. O que se observa nas Figuras 27, 28 e 29 é que a quantidade de ligante sofre uma variação na inclinação da curva da extração a partir de 14mm, isto explica o porque a extração evolui de maneira diferente de 6mm para 12mm e de 12mm para 18. Devido ao alto desvio padrão para as médias observadas nas figuras 27, 28 e 29, não é possível se ter certeza se temos uma elevação ou diminuição da extração no sentido crescente da espessura.

---

## Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações

---

### 5. CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões destes experimentos de extração de ligantes de baixa massa molar. Os resultados confirmam a viabilidade do uso da tecnologia de plasma para extração dos ligantes de baixa massa molar, visto que a influência da área catódica por volume útil evidencia que a presença de plasma acelera a extração dos ligantes de baixa massa molar. Quanto maior a área catódica por volume útil maior a extração dos ligantes de baixa massa molar, extração estas superiores a extração térmica.

Para extrair os ligantes de baixa massa molar, os resultados demonstram que é necessário que a extração dos ligantes de baixa massa molar ocorra necessariamente entre 90°C até 150°C, e é necessário utilizar  $t_{on}$  máximo de 120 $\mu$ s para que o plasma não cause um descontrole na taxa de aquecimento para o reator utilizado devido ao calor produzido. Os resultados demonstraram que a extração a 150°C é melhor que utilizando baixas temperaturas, pois tem-se o ligante a ser extraído mais fluído e com isto oferecendo menos resistência ao seu escoamento nos canais que surgem com a saída dos ligantes nas amostras. Acima de 160°C ocorre aparecimento de vazios nas amostras pela formação de vapores dos ligantes de baixa massa molar e também por amolecimento do polipropileno, causando deformações.

A Área Catódica por volume útil de  $75.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$  mostrou-se melhor que a extração com  $50.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$  e  $25.10^{-3}\text{mm}^2/\text{mm}^3$  na extração de ligante de baixa massa molar, pois uma maior oferta de elétrons responsável pela quebra das cadeias dos ligantes de baixa massa molar permite extrair uma quantidade maior de ligante. O limite da área catódica possível de ser utilizada se deve a questões operacionais, onde uma área catódica por volume útil muito grande gera muito calor no interior do reator, ficando difícil o controle da

temperatura, e também se deve a formação de fuligem, ocasionado pelo excesso de elétrons no plasma.

As amostras que foram processadas a mais de 150°C com menos de 75% do ligante extraído apresentaram vazios e deformações, devido a pouca quantidade de poros para escoamento do gás para o exterior da peça e devido também à extração prematura do polipropileno.

Quanto à espessura das amostras, observou-se que a espessura também tem influência na extração do ligante, que está relacionado à área superficial, a quantidade de ligante e o percurso médio do ligante do interior das amostras até a superfície. Como estas três variáveis possuem diferentes influências sobre a extração do ligante, o aumento da área superficial causa aumento da taxa de extração, enquanto as demais variáveis têm efeito contrário, a elevação destes trás redução na extração. Os ciclos para extração dos ligantes de baixo peso molecular devem ser planejados considerando também a espessura para determinação dos parâmetros dos ciclos de extração (temperatura, tempo de extração, área catódica por volume útil,  $t_{on}$  e tensão do cátodo) para conseguir ciclos mais econômicos, por exemplo, quando se deseja processar peças muito pequenas.

---

## Capítulo 6 – SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

---

### 6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Neste capítulo tem como objetivo delinear a continuidade ao estudo da extração de ligantes de baixa massa molar para demais trabalhos de pesquisa e homologação da tecnologia. Além da aplicação para determinar os parâmetros de extração dos ligantes de baixa massa molar em um determinado equipamento com área catódica e volume útil particular do equipamento pelas equações gerais, também abre portas para o processamento de diferentes misturas de ligantes, diante dos requisitos observados para extração de ligantes multicomponentes em plasma. Como exemplo pode-se especificar os ligantes de baixa massa molar e alta massa molar com temperaturas de degradação a baixas pressões bem distintas entre eles, e assim permitir suas extrações em etapas separadas.

É possível obter maiores rendimento de extração estudando maneiras de roubar o calor de dentro da câmara de plasma e assim poder intensificar o plasma. Uma maior oferta de elétrons secundários do plasma utilizando maiores áreas catódicas tem-se um aumento da taxa de extração dos ligantes, e menor tempo e custo de processamento. A formação de fuligem ocorre quando utilizado excesso de taxa de aquecimento, porém nos experimentos realizados com alta taxa observou-se que a tendência é de ocorrer deformações nas amostras antes da formação de fuligem.

Quanto a influência da espessura da amostra, este parâmetro pode ser estratificado isoladamente, variando-se a área superficial, a quantidade de ligante e o caminho médio do ligante do interior da peça a superfície sistematicamente e isoladamente. Este estudo poderia trazer informações a produção de itens em moldagem de pós por injeção em larga escala, pois poderia concluir-se que alguns itens (por exemplo o Braquet de aparelho dentário) podem passar por um

ciclo de extração diferenciado de menor custo dos demais aumentando assim o lucro na fabricação daqueles elementos específicos.

---

---

## Capítulo 7 –BIBLIOGRAFIA

---

---

### 7 BIBLIOGRAFIA

1. ARUNACHALAM, V.S. ROMAN, O.V. *Powder Metallurgy*, Recent Advances, India, 1990, p. 18-21.
2. BATALHA, G. F. Conformação de Peças Metálicas pela Moldagem de Pós por Injeção (MPI): Técnica e Potencialidade. In: COMPO-ABM, São Paulo, 1991, p.78-92.
3. BOGAERTS, A. Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochimica Acta*, vol. 57: part B, 2002, p. 609-658.
4. BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. The critical role of hydrogen for physical sputtering with Ar-H<sub>2</sub> glow discharge. *Surface and Coatings Technology*, v.116-119, 1999, p. 938-943.
5. CARDOSO, R. *Estudo Numérico e experimental do processo de deposição e difusão de Níquel via plasma em amostras de ferro na configuração catodo-anodo confinado*. 2003. 104f. Dissertação (mestrado em eng. Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
6. CHAPMAN, B. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching, *Jornal Wiley & Sons*, Nova York, 1980, p. 406.
7. COBOS, A. Estudo da descarbonetação durante a sinterização por plasma de aço carbono. 2003. 83f. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
8. FUSÃO, D. *Estudo da extração de ligantes e da sinterização assistidas por plasma de peças produzidas por moldagem de pós por injeção*. 2007. 115f. Tese (doutorado em engenharia de materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
9. LIN, S.T. Powder Metal. *Internacional Jornal*, Alemanha, 1987, p. 4-237.

10. WHITTAKER, D. Process economics and technological advances in P/M automotive parts. *International journal of powder metallurgy*, vol. 34: nº4, França, 1998, p. 53-62.
11. GAUTHERIN, G. Interaction plasma-surface, École d'été: Réactivité dans les plasma: Applications aux lasers et au traitement de surface, 1983, Aussois, p. 240-263.
12. GERMAN, R. M. Injection Molding of Metals and Ceramic. *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, 1997, p.413.
13. RICKERBY, D. S. MATTHEWS, A. Advanced surface coatings. *A handbook of surface engineering*. Inglaterra, 1991, p. 368.
14. RIE, K.T Recent advances in plasma diffusion processes. *Surface and Coatings Technology*, Alemanha, 1999, p. 56-62.
15. RISTOW, W. Jr. O Processo de Moldagem por Injeção de Pós Metálicos. In: 11º CBECIMAT, Água de S. Pedro, 1994, p. 5-20.
16. SCOTT, K. MATTHEW R. Debinding and sintering solutions for metals and ceramics. *Metal Powder Report*, vol. 6, Nashua USA, 2001, p. 24-26.
17. SHI, Z. A diffusion-controlled kinetic model for binder burnout in a powder compact. *Acta Materialia journals*, Inglaterra, 2002, p. 1937-1950.
18. SHIMIZU, T. Production of large size parts by MIM process. *Jornal of material processing technology*, Japão, 2001, p. 199-202.
19. SILVEIRA, W. Extração, assistida por plasma, de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular. 2008. 87f. Dissertação (mestrado em engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
20. ZAPATA, W. C. Estado Atual da metalurgia do pó, *Revista da Metalurgia*, Campinas, vol. 43:Nº361, 1987, p. 880-890.